RECYKLING METALI NIEŻELAZNYCH

Marian Kucharski

WYDAWNICTWA AGH

KRAKÓW 2010

Spis treści

1. Wiadomości wstępne 13
   1.1. Wzrost liczby ludności a recykling 14
   1.2. Recykling a oszczędność energii i redukcja emisji CO_2 16
   1.3. Recykling a minimalizacja składowanych odpadów stałych 18
   1.4. Recykling a ochrona wody przed zanieczyszczaniem 20
   1.5. Regulacje prawne recyklingu 21
   Literatura 23
   Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału 23

2. Recykling srebra 25
   2.1. Właściwości chemiczne srebra 27
   2.2. Otrzymywanie srebra ze źródeł pierwotnych 28
   2.3. Produkcja srebra w Polsce 32
   2.4. Baza surowcowa dla recyklingu srebra 33
   2.5. Odzysk srebra ze zużytych odczynników fotograficznych 33
      2.5.1. Strącanie Ag_2S i otrzymywanie srebra 35
      2.5.2. Otrzymywanie srebra z siarczku srebra 36
   2.6. Odzysk srebra ze złomów jego stopów 38
      2.6.1. Odzysk srebra ze stopu Ag-Au 43
      2.6.2. Odzysk srebra z amalgamatów 44
      2.6.3. Odzysk srebra ze złomu, którego powierzchnia pokryta jest srebrem 45
   2.7. Odzysk srebra ze szlamów pochodzących z elektrorafinacji miedzi 46
      2.7.1. Przygotowanie szlamu anodowego do przerobu 47
      2.7.2. Wytop metalu Dore'a w piecu Kaldo 49
   2.8. Inne metody wstępnej przeróbki szlamów anodowych pochodzących z elektrorafinacji miedzi 53
      2.8.1. Prażenie utleniające szlamów anodowych w temperaturze 300–400 °C 53
      2.8.2. Prażenie utleniające szlamów anodowych w temperaturze 600–800 °C 54

2.8.3. Prażenie utleniające szlamów anodowych z sodą (Na_2CO_3) ... 54
2.8.4. Prażenie nasiarczające szlamów anodowych ... 55
2.8.5. Hydrometalurgiczna metoda przeróbki szlamów anodowych ... 55
2.8.6. Przerób szlamów anodowych z udziałem stopionych soli ... 56
2.9. Proces odzysku srebra z ołowiu ... 56
2.9.1. Usprawnienie procesu Parkesa ... 57
2.9.2. Odcynkowanie ołowiu w próżni – proces Penarroya–Leferrera ... 58
2.9.3. Podstawy procesu odcynkowania stopu Ag-Pb-Zn ... 59
2.9.4. Prężności par cynku nad roztworami Pb-Ag-Zn ... 60
2.9.5. Kinetyka odcynkowania piany srebronośnej ... 62
2.9.6. Kupelacja ołowiu ... 63
2.9.7. Kupelacja ołowiu w konwertorze z dolnym dmuchem ... 65
2.10. Odzysk srebra w procesie szybowym ... 66
2.10.1. Konwertorowanie stopu Pb-Ag ... 67
2.11. Rafinacja srebra ... 68
2.11.1. Rafinacja ogniowa ... 69
2.11.2. Rafinacja elektrolityczna srebra ... 74
2.11.3. Chemiczna metoda rafinacji srebra ... 77
2.12. Odlewanie srebra ... 78
Literatura ... 78
Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału ... 80

3. Recykling złota ... 81
3.1. Właściwości fizyczne i chemiczne złota ... 81
3.2. Związki złota ... 84
3.3. Stopy złota ... 88
3.3.1. Stopy Au-Ag-Cu ... 89
3.3.2. Stopy Au-Cu ... 91
3.3.3. Stopy Au-Ag ... 92
3.3.4. Stopy Au-Ni ... 93
3.3.5. Stopy Au-Pt ... 94
3.3.6. Stopy Au-Ag-Pd ... 94
3.3.7. Stopy Au-Cu-Ni ... 94
3.4. Złoża i zasoby złota ... 95
3.5. Identyfikacja złota ... 95
3.6. Analiza numizmatów ... 97
3.7. Odzysk złota z różnych materiałów ... 98
3.7.1. Odzysk złota z materiałów I grupy ... 98
3.7.2. Strącanie złota z roztworów ... 101
3.7.3. Strącanie złota za pomocą SO_2 ... 102
3.7.4. Odzysk złota ze szlamów anodowych ... 104

3.8. Odzysk złota ze złomu przedmiotów pozłacanych 107
3.9. Odzysk złota ze złomu laboratoryjnego 109
3.9.1. Złomy zielonego złota 110
3.9.2. Przerób złomów złota zawierających luty ołowiowe 110
3.9.3. Przerób złomu białego złota 111
3.9.4. Odzysk złota pomieszanego z tworzywami ceramicznymi 112
3.9.5. Przerób złomu złota zielonego połączonego z platyną 112
3.9.6. Przerób złomu stopów Au-Ag o małej zawartości srebra (Ag < 10%) 115
3.9.7. Przerób złomu stopu Au-Ag o dużej zawartości srebra 116
3.9.8. Odzysk metali szlachetnych ze stopu Au-Pt-Pd 116
3.10. Odzysk złota ze zużytych roztworów 118
3.11. Odzysk złota ze złomu elektronicznego 120
3.11.1. Segregacja mechaniczna złomu 122
3.11.2. Ługowanie złomu 123
3.12. Pirometalurgiczne metody przerobu złomów elektronicznych 127
3.13. Rafinacja złota 128
3.13.1. Elektrolityczna rafinacja złota 130
3.14. Topienie złota i jego stopów 130
Literatura 131
Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału 132

4. Recykling platynowców 136
4.1. Właściwości fizyczne platynowców 136
4.2. Właściwości chemiczne platynowców 137
4.2.1. Związki platynowców 139
4.3. Złoża i zasoby platynowców 140
4.3.1. Przerób rud platynowców 143
4.4. Stopy platynowców 146
4.5. Właściwości i zastosowanie platyny 146
4.6. Roztwarzanie platyny 147
4.6.1. Roztwarzanie platyny w wodzie królewskiej 147
4.6.2. Rozpuszczanie platyny w kwasie solnym w obecności chloru lub innego chlorowca 149
4.6.3. Roztwarzanie platyny w roztworach jodu w obecności tlenu 150
4.7. Baza surowcowa dla recyklingu platyny 155
4.7.1. Materiały metaliczne 156
4.7.2. Materiały niemetaliczne 157
4.7.3. Przerób roztworu zawierającego złoto, srebro i platynowce 158
4.7.4. Strącanie srebra 160
4.7.5. Strącanie złota 161

4.7.6. Przerób roztworów zawierających platynę i pallad 162
4.7.7. Przerób roztworów zawierających platynę i rod 163
4.7.8. Otrzymywanie platyny metalicznej 163
4.7.9. Topienie platyny 164
4.8. Odzysk platyny i palladu ze złomowanych katalizatorów 165
4.8.1. Przetop wypełnienia katalizatorów samochodowych w piecu łukowym 166
4.8.2. Wyniki badań przemysłowych 168
4.8.3. Odzysk platynowców ze zużytych katalizatorów samochodowych nowej generacji 170
4.8.4. Porównanie katalizatorów samochodowych 171
4.8.5. Opis procesu odzysku platynowców ze zużytych katalizatorów MSC 172
4.9. Separacja platynowców 173
4.9.1. Separacja rodu 176
4.9.2. Separacja irydu i rutenu 179
4.10. Rafinacja platynowców 181
4.10.1. Rafinacja platyny 181
4.10.2. Rafinacja palladu 182
4.10.3. Rafinacja rodu 186
4.10.4. Rafinacja irydu 188
4.11. Odzysk i rafinacja rutenu 190
4.12. Odzysk i rafinacja osmu 191
4.13. Zagospodarowanie zawrotów 192
4.14. Materiały konstrukcyjne przeznaczone do urządzeń stosowanych podczas odzysku platynowców 192
Literatura 193
Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału 194

5. Recykling miedzi 197
5.1. Właściwości miedzi 197
5.2. Wykorzystanie złomów miedzi oraz jej stopów w procesach recyklingu 198
5.3. Segregacja złomu miedzi, jej stopów oraz innych materiałów miedzionośnych 201
5.4. Przerób wysokogatunkowych złomów miedzi oraz stopów 201
5.5. Analiza chemiczna złomów 204
5.6. Recykling miedzi w Europie 204
5.7. Recykling miedzi w Japonii 207
5.8. Recykling miedzi w USA 208
5.9. Rynek złomu miedzi 210
5.10. Złom samochodowy 210

5.11. Przerób złomu elektronicznego ... 213
5.12. Przerób złomów niskomiedziowych i odpadów w piecu szybowym ... 214
5.13. Maksymalizacja odzysku miedzi z żużli ... 217
5.14. Konwertorowanie miedzi czarnej ... 217
5.15. Zachowanie się domieszek miedzi ... 221
5.16. Zastosowanie konwertora Kaldo do przerobu złomu miedziowego ... 224
5.17. Recykling złomu w hutach miedzi ... 226
5.18. Perspektywiczne źródła miedzi do odzysku ... 227
5.19. Odzysk miedzi z pyłów ... 230
5.20. Minimalizacja ilości pyłów ... 231
5.21. Ługowanie pyłów kwasem siarkowym ... 232
5.22. Odzysk metali z roztworów ... 236
5.23. Rafinacja miedzi w piecu anodowym ... 237
5.24. Podstawy procesu ogniowej rafinacji miedzi ... 238
5.25. Właściwości termodynamiczne układu Cu-O ... 239
5.26. Współczynnik aktywności miedzi w układzie Cu-O ... 244
5.27. Optymalizacja procesu rafinacji ogniowej miedzi ... 244
5.28. Elektrorafinacja miedzi ... 251
5.29. Zasada rafinacji elektrolitycznej miedzi ... 251
5.30. Zachowanie się zanieczyszczeń miedzi w procesie elektrorafinacji ... 255
5.31. Zjawisko pasywacji anodowej ... 258
5.32. Wpływ gęstości prądu na pasywację anod ... 259
5.33. Wpływ stężenia zanieczyszczeń elektrolitu na czas pojawienia się pasywacji anod ... 260
5.34. Eliminacja zjawiska pasywacji ... 261
5.35. Rafinacja przemysłowa ... 262
5.35.1. Katody ... 262
5.35.2. Elektrolit ... 262
5.36. Elektrolizery i połączenia elektryczne ... 263
5.37. Przebieg przemysłowego cyklu elektrorafinacji miedzi ... 264
5.38. Jakość miedzi katodowej ... 264
5.39. Oczyszczanie elektrolitu ... 265
5.40. Mechanizmy działania substancji aktywnych ... 266
5.41. Temperatura elektrolitu ... 267
5.42. Optymalizacja parametrów, które charakteryzują prąd przepływający przez elektrolizery ... 267
5.43. Wydajność prądowa ... 268
5.44. Postęp w elektrorafinacji miedzi ... 269
5.45. Spadek napięcia pomiędzy katodą i anodą ... 270
Literatura ... 271
Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału ... 274

6. Recykling aluminium 281
6.1. Właściwości aluminium 281
6.2. Produkcja aluminium 282
6.3. Sortowanie złomów aluminium i jego stopów 283
6.4. Separacja złomu aluminiowego za pomocą ciężkich cieczy 284
6.5. Segregacja złomów aluminium i jego stopów oparta na wykorzystaniu prądów wirowych 285
6.6. Segregacja złomu aluminiowego oparta na wykorzystaniu zjawiska elektromagnetyzmu 290
6.7. Segregacja złomu aluminiowego w polu elektrostatycznym 291
6.8. Segregacja złomu aluminiowego oparta na różnicowaniu jego kolorów 292
6.9. Segregacja złomu aluminiowego oparta na analizie kształtu 293
6.10. Segregacja złomu z zastosowaniem techniki laserowej 293
6.11. Układ laser–czujnik 295
6.12. Układ sortujący 296
6.13. Technologie usuwania farb i powłok z aluminium 297
6.14. Technologia usuwania pokryć organicznych w warstwie fluidalnej 298
6.15. Ochrona środowiska 300
6.16. Usuwanie farb i lakierów w piecu obrotowym 301
6.17. Usuwanie farb i lakierów na taśmie 301
6.18. Metody chemiczne usuwania farb i lakierów ze złomu aluminiowego 302
6.19. Topienie złomu aluminiowego 303
6.20. Rafinacja aluminium 306
6.21. Usuwanie niektórych metali z aluminium za pomocą chloru 307
6.22. Kinetyka usuwania magnezu z aluminium 310
6.23. Usuwanie domieszek z aluminium charakteryzujących się dużą prężnością par 314
6.24. Usuwanie żelaza z ciekłego aluminium 323
6.25. Rafinacja aluminium w próżni 324
6.26. Rafinacja ciekłego aluminium za pomocą pola magnetycznego 325
6.27. Rafinacja elektrolityczna aluminium 325
6.28. Rafinacja aluminium przez formowanie i separację związków metalicznych 326
6.29. Usuwanie Pb z aluminium 330
6.30. Zastosowanie stałych wymieniaczy jonowych w procesach rafinacji aluminium 330
6.31. Problemy związane z topieniem złomów aluminiowych 336
Literatura 341
Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału 344

7. **Recykling ołowiu** 349
7.1. Produkcja i zastosowanie ołowiu 349
7.2. Pirometaiurgiczny przerób złomu akumulatorowego 351
7.2.1. Usprawnienia procesu 355
7.2.2. Wprowadzenie palników olejowych zasilanych powietrzem wzbogaconym w tlen 355
7.2.3. Suszenie wsadu przed załadunkiem do pieca 356
7.2.4. Szybki załadunek pieca 356
7.3. Zastosowanie pieca Kaldo do produkcji ołowiu z materiałów odpadowych 357
7.4. Fumingowanie żużli ołowiowo-cynkowych 359
7.5. Metody usuwania siarki z pasty akumulatorowej 361
7.5.1. Usuwanie siarki z pasty akumulatorowej za pomocą ługowania roztworem węglanu amonu 362
7.5.2. Usuwanie siarki z pasty akumulatorowej za pomocą ługowania roztworem węglanu sodu 362
7.5.3. Usuwanie siarki z pasty akumulatorowej za pomocą ługowania roztworem wodorotlenku sodu 363
7.5.4. Usuwanie siarki z pasty akumulatorowej za pomocą ługowania roztworem octanu amonu 363
7.6. Technologia CX-EWS do odzysku ołowiu ze zużytych akumulatorów 365
7.7. Metoda Placid 369
7.8. Proces RSR 373
7.9. Proces opracowany przez Burcau of Mines 374
7.10. Proces Engitec 374
7.11. Kierunki rozwoju przemysłu wytwarzającego akumulatory 375
7.12. Odzysk ołowiu z pyłów, szlamów i żużli w HM „Głogów" 376
7.13. Rafinacja ołowiu otrzymanego z surowców wtórnych 378
7.13.1. Usuwanie miedzi z ołowiu 379
7.13.2. Usuwanie miedzi z ołowiu za pomocą siarki 384
7.13.3. Usuwanie z ołowiu As, Sb, Sn (zmiękczanie ołowiu) – proces Harrisa 386
7.13.4. Usuwanie srebra z ołowiu – proces Parkesa 388
7.13.5. Usuwanie cynku z ołowiu 389
7.13.6. Usuwanie z ołowiu bizmutu – proces Krolla–Betterlona 390
7.13.7. Końcowy etap rafinacji ołowiu 391
Literatura 391
Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału 392

8. **Recykling cynku** 396
8.1. Właściwości cynku 396
8.2. Baza surowcowa do odzysku cynku 397

8.3. Odzysk cynku z materiałów cynkonośnych metodami piromctalurgicznymi 399
8.3.1. Odzysk cynku w procesie przewalowym (proces Waelza) 400
8.3.2. Modyfikacje procesu przewalowego 401
8.3.3. Odzysk cynku za pomocą technologii CONTOP 404
8.3.4. Przerób materiałów cynkonośnych w piecach retortowych 408
8.3.5. Przerób materiałów cynkonośnych w piecach muflowych 409
8.3.6. Przerób materiałów cynkonośnych w piecach typu Larvik 410
8.3.7. Odzysk cynku z materiałów cynkonośnych w piecach ISP 410
8.3.8. Kondensacja par cynku na rozbryzgiwanym ołowiu 413
8.4. Nowe procesy do odzysku cynku z materiałów odpadowych 415
8.4.1. Proces ENVIROPLAS 415
8.4.2. Wyniki badań pilotażowych nad przerobem pyłów cynkonośnych z pieców łukowych za pomocą technologii ENVIROPLAS 418
8.4.3. Proces Ausmelt 419
8.4.4. Proces IBDR-ZIPP 420
8.4.5. Proces Kawasaki 421
8.5. Modelowanie procesu fumingowania żużli zawierających cynk 422
8.6. Rafinacja cynku 424
8.7. Hydrometalurgiczne metody odzysku cynku 429
8.7.1. Ługowanie odpadów cynkonośnych za pomocą kwasu siarkowego 430
8.7.2. Ługowanie odpadów cynkonośnych za pomocą kwasu solnego lub ich chlorowanie 432
Literatura 439
Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału 441

9. Recykling cyny 444
9.1. Właściwości fizykochemiczne cyny 444
9.2. Baza surowcowa do recyklingu cyny 445
9.3. Mechanizm rozpuszczania się cyny w roztworach alkalicznych 447
9.4. Odzysk cyny w procesie ługowania i elektrolizy 449
9.5. Anodowe roztwarzanie cyny z powierzchni blach stalowych pokrytych cyną 451
9.6. Odzysk cyny za pomocą chlorowania 455
9.7. Odzysk cyny w krótkich piecach obrotowych (KPO) 459
9.8. Fumingowanie żużli cynowych 462
9.9. Warunki przechodzenia cyny do pyłów 464
9.10. Przerób szlamów cynowo-ołowiowych 466
9.11. Odzysk cyny ze zgarów ołowiowych 467
9.12. Rafinacja cyny 468
9.12.1. Usuwanie żelaza z cyny 468

9.12.2. Usuwanie miedzi z cyny 469
9.12.3. Usuwanie arsenu z cyny 470
9.12.4. Usuwanie bizmutu z cyny 470
9.13. Elektrorafinacja cyny 471
Literatura 472
Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału 473

10. Odzysk innych metali (Ni, Co, Mo, W, V, La, Nd, Dy, Sm, Cd, Hg) 475
10.1. Odzysk metali ze zużytych katalizatorów stosowanych w przemyśle chemicznym 475
10.1.1. Otrzymywanie MoO_3 wysokiej czystości 481
10.1.2. Przerób zużytych katalizatorów za pomocą technologii opracowanej przez Gulf Chemical and Metallurgical Corporation 482
10.1.3. Odzysk metali ze zużytych katalizatorów za pomocą technologii firmy Taiyo Koko 484
10.1.4. Odzysk metali ze zużytych katalizatorów za pomocą chlorowania 485
10.1.5. Odzysk wolframu i wanadu ze złomu stopów wolframu 487
10.1.6. Odzysk metali ze zużytych katalizatorów za pomocą technologii firmy INMETKO 489
10.1.6.1. Kryteria akceptacji materiałów do przerobu 492
10.1.6.2. Przewóz zużytych katalizatorów 492
10.1.7. Zastosowanie wtryskiwania sproszkowanych katalizatorów do kamienia miedziowego 493
10.2. Odzysk metali ze zużytych baterii 496
10.2.1. Odzysk Ni i Cd z akumulatorów i baterii Ni-Cd 497
10.2.2. Odzysk metali ze zużytych baterii wielokrotnego użycia typu Ni-MH 500
10.2.2.1. Konstrukcja baterii Ni-MH 501
10.2.2.2. Obróbka mechaniczna zużytych baterii Ni-MH 502
10.2.2.3. Procesy hydrometalurgiczne wykorzystywane do przerobu zużytych baterii 504
10.2.2.4. Separacja metali ziem rzadkich (RE) 504
10.2.2.5. Separacja innych domieszek 504
10.2.2.6. Elektrolityczne wydzielanie Ni i Co 505
10.2.3. Odzysk metali z zużytych baterii typu AB_2 506
10.2.3.1. Próby ługowania 507
10.2.3.2. Ekstrakcja metali z roztworu 507
10.2.4. Technologia firmy Batrec 508
10.2.5. Zastosowanie technologii Ausmelt do przerobu zużytych baterii Ni-Cd 511
10.2.5.1. Ekonomiczne uwarunkowania procesu 513

10.3. Odzysk metali ziem rzadkich 514
10.3.1. Odzysk neodymu ze ziomu magnesów typu $Fe_{14}Nd_2B$ metodą chlorowania 514
10.3.2. Metoda rozdziału metali ziem rzadkich 516
10.3.3. Odzysk neodymu za pomocą ekstrakcji ciekłym magnezem 517
10.4. Proces DMEC – metoda odzysku i rafinacji metali 520
10.4.1. Prototyp komercyjnego elektrolizera 522
10.4.2. Recykling nadstopów 524
10.4.3. Rafinacja kobaltu 526
10.5. Recykling rtęci 527
10.5.1. Materiały zawierające rtęć 527
10.5.2. Przygotowanie materiału do odzysku rtęci 527
10.5.3. Wyposażenie retorty 527
10.5.4. Odpady powstające podczas procesu 529
10.5.5. Odzysk rtęci za pomocą pieca z warstwą fluidalną 530
10.5.6. Opis technologii 530
10.5.7. Formowanie wsadu 531
10.5.8. Desorpcja rtęci 531
10.5.9. Odpylanie i schładzanie gazu procesowego 532
10.5.10. Oczyszczanie wody 532
10.5.11. Zasady obróbki termicznej odpadów zawierających rtęć 532
Literatura 534
Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału 536

1. Wiadomości wstępne

Materiały używane w technice można ogólnie podzielić na cztery zasadnicze grupy:

- metale,
- tworzywa ceramiczne,
- polimery,
- tworzywa kompozytowe.

We wszystkich tych grupach materiałów następował bardzo silny przyrost ich produkcji w pierwszym wieku ery industrialnej (1870–1970). Natomiast pod koniec ubiegłego wieku wielkość produkcji tych materiałów została ustabilizowana. Niestety proces produkcji, którego celem jest zaspokajanie ludzkich potrzeb nie jest odwracalny, co oznacza, iż zasoby naturalne, z których korzystamy, nieodwołalnie ulegają wyczerpaniu. Wyjściem z takiej sytuacji jest naśladowanie przez człowieka procesów zachodzących w przyrodzie, gdzie jedna forma materii jest przekształcana w inną, czego przykładem może być łańcuch pokarmowy. Innymi słowy procesy recyklingu mają być remedium na wyczerpywanie się zasobów naturalnych oraz zanieczyszczanie środowiska.

Recykling jest działalnością człowieka, która sprawia, że stworzone przez niego przedmioty, które z różnych względów straciły swoją wartość użytkową, są przetwarzana na materiały użyteczne do wytwarzania podobnych lub innych potrzebnych przedmiotów. Dzięki tej działalności zmniejszamy koszty wytwarzania, zużywamy mniej energii, unikamy lub ograniczamy ilość produkowanych odpadów, oszczędzamy naturalne zasoby ziemi, czyli oszczędzamy środowisko. Recykling jest także działalnością, której celem jest utylizacja szkodliwych dla środowiska i człowieka odpadów powstających w różnych procesach wytwórczych. Końcowym etapem recyklingu metali będzie prawie zawsze proces ich rafinacji, którego celem jest otrzymanie metalu o żądanej jakości. Procesy rafinacyjne mają jednak ograniczenia, które wynikają z różnic właściwości chemicznych metali. Stąd dbałość o odpowiednią jakość produkowanego ze złomów metalu musi mieć swój początek na etapie skupu złomu i jego sortowania [1]. Procesy rafinacyjne są zawsze kosztowne, a w wielu przypadkach prawie niemożliwe (np. stal zanieczyszczona miedzią). Stan wykorzystania surowców wtórnych w pozyskiwaniu jakiegoś materiału możemy mierzyć za pomocą następujących parametrów:

Stopień udziału surowców wtórnych (np. złomu) będziemy wyrażać stosunkiem masy materiału wytworzonego z tych surowców do ogólnej masy wytworzonego

materialu, co najczęściej wyrażamy w procentach. Przykladowo masa miedzi wytworzona z surowców wtórnych wynosi okolo 50% ogólnej masy miedzi zużywanej w wysokorozwiniętych krajach Europy Zachodniej.

Podatność materialu do recyklingu będziemy mierzyć stosunkiem masy materialu, który może być odzyskany do calej masy przetwarzanego materialu. Dla przykladu miedź może być w całości odzyskana ze zużytych wyrobów – czyli podatność miedzi do recyklingu wynosi 100%, ale zdolność do recyklingu aluminium jest nieco mniejsza niż 100% wobec tego, że bardzo trudno jest (choć nie jest to niemożliwe) odzyskać aluminium z folii, której produkcja ma tendencję wzrostową.

1.1. Wzrost liczby ludności a recykling

Jednym z najważniejszych czynników, które wymuszają recykling materialów jest wzrastająca liczba ludności na świecie. W roku 1930 Ziemia byla zamieszkala przez okolo 2×10^9 ludzi, a do roku 1975 liczba ta uległa podwojeniu. W roku 2000 liczba ludności wyniosla już 6×10^9, a w roku 2009 będzie nas okolo $6{,}8\div7{,}0\times10^9$. Z uwagi na szybki wzrost stopy życiowej w takich krajach jak Chiny, Indie, Brazylia konsumpcja materialów i energii wzrasta jeszcze szybciej aniżeli liczba ludności. Jeśli nie byloby recyklingu metali i konsumpcja metali pozostalaby na obecnym poziomie, to zasoby niektórych metali zostalyby wyczerpane w bardzo krótkim czasie. Tabela 1.1 zawiera szacunkowe zasoby niektórych metali, wielkość konsumpcji i okresy, w których nastąpiloby calkowite wyczerpanie się tych zasobów przy obecnym tempie ich zużywania.

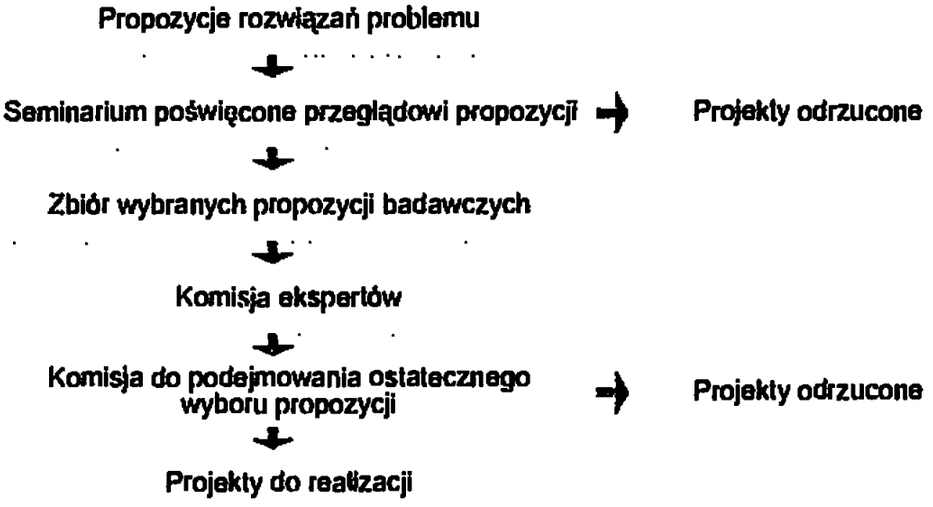
Tabela 1.1 obrazuje problem wyczerpywania się zasobów naturalnych Ziemi, mimo tego że niektóre podane liczby straciły swoją aktualność na skutek odkryć nowych złóż. Świadomość konieczności spowolnienia wyczerpywania się naturalnych zasobów Ziemi oraz coraz większa świadomość ekologiczna społeczeństw jest wyrażana przez wprowadzanie stosownego ustawodawstwa oraz wysilkiem mającym na celu opracowanie optymalnych technologii przerobu odpadów BAT (Best Available Technology). Coraz więcej środków kierowanych jest na przerób odpadów lub ich utylizację. Ocenia się, że na przelomie obecnego i ubiegłego wieku wydawano rocznie okolo 500 milionów dolarów na zagospodarowanie odpadów. Efektywne wykorzystanie tych środków zależy w dużej mierze od ścislej współpracy instytucji naukowych z organizacjami gospodarczymi zajmującymi się przerobem i utylizacją odpadów. Niestety bardzo często interesy tych dwóch społeczności są rozbieżne. Pracownicy naukowi wykazują nadmierną tendencję do przeciągania swoich badań, zajmowania się problemami drugorzędnymi i „idealizowania" opracowywanych technologii. Z kolei organizacje gospodarcze chcialyby otrzymać gotowe rozwiązanie niemal natychmiast i takie, które nie wymagaloby zbyt dużych nakładów na wdrożenie nowych technologii. Jest oczywiste, że obie postawy są skrajne i konieczne jest, aby przed podjęciem dyskusji na temat kompromisowego rozwiązania, obie strony byly świadome złożoności i wagi problemu, który ma być rozwiązany. Organizacje gospodarcze są w stanie sformułować istotne z punktu widzenia gospodarki problemy do rozwiązania, natomiast instytucje naukowe posiadają potencjal intelektualny i badawczy, który może być użyty do rozwią-

zania tych problemów. Proces decyzyjny, co do wyboru kierunku badań nad rozwiązaniem problemu powinien być wieloetapowy i może przebiegać według schematu przedstawionego na rysunku 1.1 [3].

Tabela 1.1

Szacunkowy okres wyczerpywania się zasobów niektórych metali w przypadku braku recyklingu [2]

Metal	Zasoby $\times 10^6$, Mg	Konsumpcja $\times 10^6$, Mg/rok	Liczba lat do wyczerpania zasobów
Żelazo	93 600,00	500,00	190
Chrom	3 543,00	9,16	370
Mangan	1 835,00	21,07	90
Nikiel	82,63	0,78	105
Wanad	15,80	0,02	570
Molibden	9,48	0,09	95
Kobalt	3,66	0,02	130
Wolfram	2,56	0,04	55
Aluminium	6 000,00	16,01	375
Magnez	1 410,00	0,31	4 503
Miedź	550,08	9,83	56
Cynk	241,02	6,33	38
Ołów	156,70	5,48	29
Platyna	36,77	0,19	186
Cyna	9,71	0,69	14



Rys. 1.1. Schemat obrazujący proces podejmowania decyzji o wyborze projektów badawczych [3]

1.2. Recykling a oszczędność energii i redukcja emisji CO_2

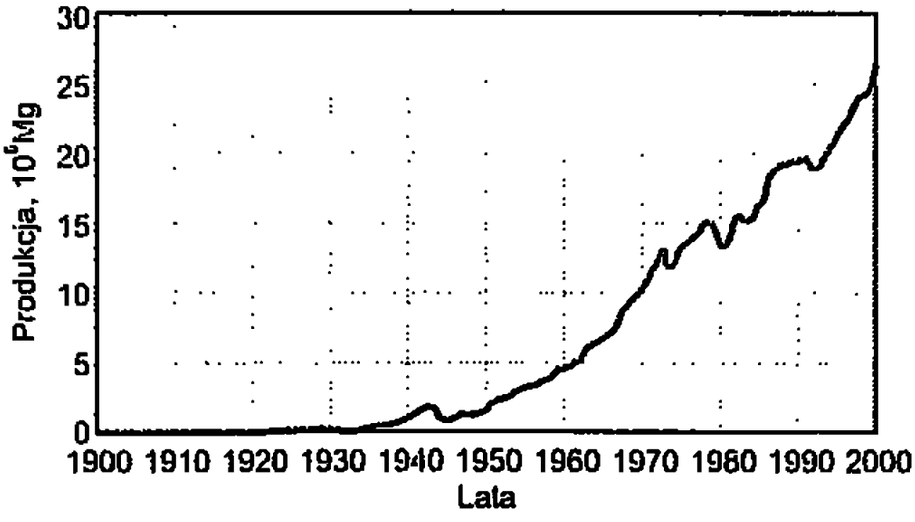
Zapotrzebowanie na energię rośnie jeszcze szybciej aniżeli zużycie metali. Światowe zapotrzebowanie na energię rośnie z szybkością okolo 2% w skali rocznej (obecnie wynosi okolo 3×10^{20} J). Oznacza to, że zużycie energii ulega podwojeniu w ciągu 36 lat. Z drugiej strony 90% zużywanej energii pochodzi ze spalania węgla i produktów wytwarzanych z ropy naftowej, co pogłębia efekt cieplarniany związany z emisją CO_2 do atmosfery. Tabela 1.2 podaje wielkości emisji CO_2, która towarzyszy wytworzeniu energii w wyniku spalania niektórych nośników energii. Latwo zauważyć, że spalaniu węgla towarzyszy największa emisja CO_2.

Tabela 1.2

Ilość CO_2 powstającego przy wydzieleniu się energii 1 GJ (1 GJ = 10^9 J)

Nośnik energii	Masa CO_2 (kg) / 1 GJ
Węgiel	94–105
Gaz ziemny	73
Olej opałowy	56

Jednym z najbardziej energochlonnych procesów w metalurgii, obok produkcji magnezu, jest otrzymywanie aluminium. Należy przy tym uwzględnić, że w przeciwieństwie do magnezu, zużycie aluminium wykazuje bardzo wysoką dynamikę wzrostu, co ilustruje rysunek 1.2.



Rys. 1.2. Dynamika produkcji aluminium z surowców pierwotnych

Na wytworzenie 1 Mg aluminium z boksytów potrzebne są ogromne ilości energii, co obrazuje tabela 1.3.

Tabela 1.3

Zużycie energii podczas produkcji aluminium z boksytów [4]

Rodzaj procesu	Paliwo, GJ/Mg Al	Energia elektryczna, GJ/Mg Al	Całkowita energia, GJ/Mg Al	Energia pierwotna, GJ/Mg Al
Produkcja Al_2O_3	20,4	1,7	22,1	24,7
Elektroliza i produkcja anod	23,0	48,0	71,0	143,0
Odlewanie	1,8	0	1,8	1,8
Ogólnie	45,2	49,7	94,9	169,5

Na wyprodukowanie 1 Mg aluminium potrzeba prawie 170 GJ energii pierwotnej, co wiąże się z emisją CO_2 do atmosfery o masie 16–17 Mg, jeśli cała energia będzie pozyskiwana ze spalania węgla. Z tego względu produkcję aluminium lokuje się przeważnie tam, gdzie jest dostępna energia elektryczna generowana w elektrowniach wodnych lub atomowych. Pozytywnym przykładem może być przemysł aluminiowy w Norwegii, gdzie 100% energii elektrycznej zużywanej przy produkcji aluminium pochodzi z hydroelektrowni. Do pełnego obrazu produkcji aluminium trzeba dodać odpady powstałe w procesie produkcji Al_2O_3, gdzie powstaje około 3 ton czerwonego szlamu na każdą tonę aluminium zawartego w Al_2O_3 oraz 10 ton odpadów skalnych przy wydobywaniu boksytów. Czerwony szlam może być źródłem cennych metali, ale wszystkie metody opracowane dotychczas nie spełniają kryterium ekonomicznego. Ponadto, w procesach związanych z otrzymywaniem aluminium powstają inne odpady, jak na przykład emisja wyjątkowo szkodliwych fluorków węgla (CF_4, C_2F_6) podczas procesu elektrolizy Al_2O_3. Jeśli aluminium będzie wytwarzane ze złomów, to zużycie energii będzie przeszło dziesięciokrotnie niższe, co ilustruje tabela 1.4.

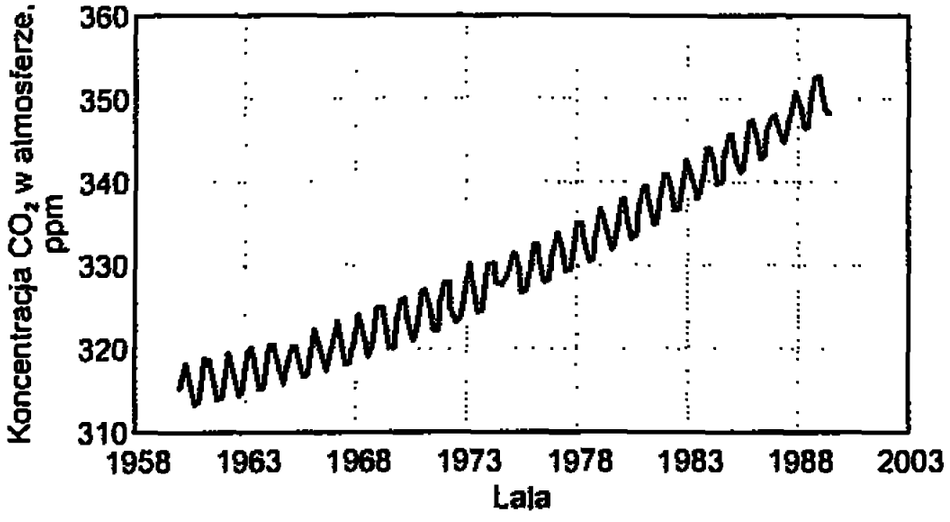
Tabela 1.4

Zużycie energii w produkcji aluminium ze złomów [4]

Rodzaj procesu	Paliwa, GJ/Mg Al	Energia elektryczna, GJ/Mg Al	Energia całkowita, GJ/Mg Al	Energia pierwotna, GJ/Mg Al
Przygotowanie złomu	0	0,4	0,4	1,0
Topienie złomu	4,5	1,1	5,6	7,3
Rafinacja, utylizacja żużla	2,2	0,3	2,5	3,0
Odlewanie	1,8	0,0	1,8	1,8
Sumarycznie	8,5	1,8	10,3	13,1

Ilość wycmitowanego CO_2 do atmosfery w tym przypadku wynosi około 1,3 Mg, jeśli zużyta energia będzie pochodzić ze spalania węgla. Recykling aluminium posiada więc nie tylko uzasadnienie ekonomiczne, ale także powoduje zmniejszenie emisji CO_2 prawie 13-krotnie.

Sprawa emisji CO_2 jest problemem ogólnoświatowym z uwagi na wzrastające stężenie tego gazu w atmosferze ziemskiej, co uwidacznia rysunek 1.3.



Rys. 1.3. Zmiany stężenia CO_2 w atmosferze zanotowane na Hawajach [5]. Wahania odzwierciedlają cykl rozwojowy roślin

1.3. Recykling a minimalizacja składowanych odpadów stałych

Zarówno wytwarzanie energii z surowców kopalnych (szczególnie z węgla), jak i metali wiąże się z ogromną ilością odpadów, które muszą być składowane i nie tylko szpecą krajobraz, ale stanowią zawsze zagrożenie dla ludzi i zwierząt. Trzeba pamiętać, że wysypiska śmieci i składowiska odpadów przemysłowych są w sposób ciągły poddane ługowaniu przez wody opadowe i gruntowe, które rozpuszczając SO_2 i CO_2 znajdujące się w powietrzu stając się słabymi kwasami. Wytworzenie metali, których zawartość w rudzie nie jest duża, zawsze wiąże się z powstawaniem ogromnej ilości odpadów. Jeśli dla przykładu przyjmiemy, że w polskich rudach miedzi znajduje się średnio 2% Cu, to oznacza, że wyprodukowaniu 1 Mg miedzi musi towarzyszyć powstanie co najmniej 50 Mg odpadów. Natomiast otrzymanie miedzi ze złomów lub innych surowców wtórnych jest związane z tak minimalną ilością odpadów, że w praktyce możemy uznać te procesy za bezodpadowe. Jeśli złom miedzi będzie odpowiednio wysokiego gatunku, to w większości przypadków wystarczy go stopić, a ilość odpadów

(zgary, żużel) będzie ograniczona do ułamka procenta masy otrzymanej miedzi. Co więcej, powstające odpady będą zawierać tak znaczne ilości miedzi, że są w całości zawracane do procesu. W przypadku stopów miedzi będziemy mieli dwie drogi, a mianowicie zastosować procesy rafinacji (konwertorownie, rafinacja ogniowa, rafinacja elektrolityczna) i otrzymać czystą miedź lub dobrać tak skład topionego złomu oraz dodatków korygujących, aby w efekcie otrzymać stop o żądanym składzie. Ta druga droga jest zawsze pod każdym względem korzystniejsza niż pierwsza.

Idealnym rozwiązaniem byłoby wprowadzenie procesów bezodpadowych, co w większości wypadków nie jest możliwe, dlatego powinniśmy tak projektować procesy, aby ilość powstających odpadów była możliwie najmniejsza, bez względu na to, czy odpad jest szkodliwy czy też nie dla środowiska. Powstające odpady można zagospodarować w różny sposób, nawet jeśli powstają one w różnych gałęziach gospodarki. Przykładem może być przerób następujących materiałów odpadowych:

- zużyte wyłożenie węglowe elektrolizerów do produkcji aluminium, które jest nasycone cyjankami i fluorkami metali alkalicznych, a więc substancjami niezwykle toksycznymi;
- pyły z pieców elektrycznych do przetopu złomu stalowego (Zn, Pb, Cd);
- szlamy z procesów galwanizacyjnych.

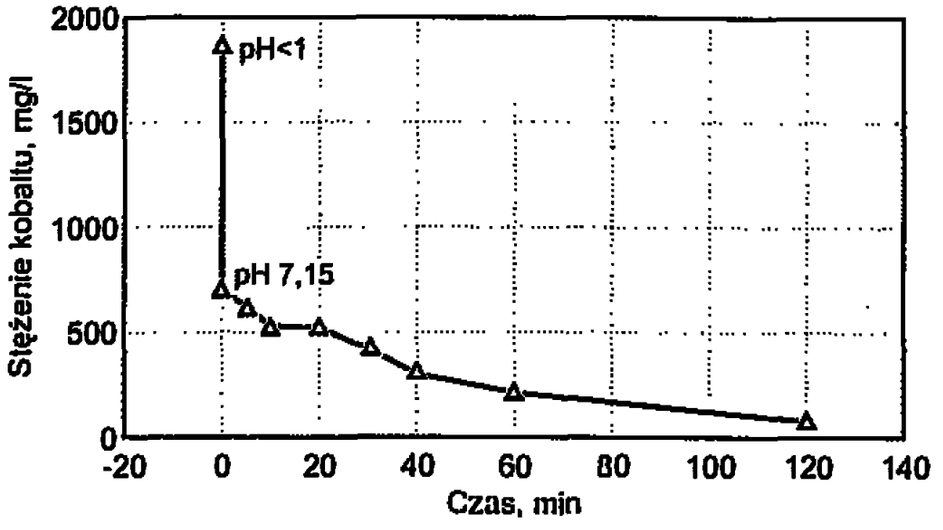
Węgiel oraz cyjanki służą do redukcji tlenków Zn, Pb i Cd z pyłów pieców elektrycznych oraz szlamów. Wyłożenie węglowe rozdrabnia się, a następnie miesza ze szlamami i pyłami i brykietuje. Brykiety przetapia się w piecu szybowym, gdzie następuje redukcja niektórych metali, które opuszczają piec w postaci pyłów (ZnO, PbO, CdO), stopu żelaza z różnymi domieszkami oraz żużla. Stop żelaza jest wykorzystywany do produkcji stali, tlenki cynku, ołowiu i kadmu są sprzedawane hutom cynku i ołowiu, a z żużla wytwarza się wysokotemperaturową wełnę mineralną. W efekcie z trzech bardzo groźnych dla środowiska odpadów uzyskano [6]:

- zneutralizowane cyjanki metali alkalicznych, wykorzystując je do redukcji metali w 97–99%,
- zneutralizowane sole fluorkowe w granicach 70–90%,
- cynk w 97–98%,
- kadm w około 100%,
- ołów w 98–99%,
- żużel przetworzony na wełnę mineralną w około 49–64%,
- żelazo w około 95%.

Koszty związane z recyklingiem tych trzech toksycznych odpadów są niższe aniżeli ich neutralizacja i składowanie. Dodatkowo uzyskuje się materiały, które mogą być sprzedane, co pokryje w całości lub w części poniesione nakłady. Ilość składowanych odpadów zostaje dramatycznie obniżona, przy czym teoretycznie może to być proces bezodpadowy, co chroni środowisko. Ponadto, recykling kreuje nowe miejsca pracy i otwiera możliwości rozwoju bardziej wydajnych i oszczędnych technologii.

1.4. Recykling a ochrona wody przed zanieczyszczaniem

Bardzo ważnym problemem, który wciąż nie jest do końca rozwiązany, jest oczyszczanie ścieków z metali ciężkich. Standardowe postępowanie polega na alkalizowaniu ścieków, w wyniku czego wytrącają się wodorotlenki metali, tworząc szlamy, które mogą być surowcem do odzysku metali. Rysunek 1.4 ilustruje proces oczyszczania ścieków z kobaltu.



Rys. 1.4. Usuwanie kobaltu z roztworu w dwóch etapach. Pierwszy etap polega na alkalizowaniu roztworu (pH = 1 → pH = 7,15) i wytrąceniu wodorotlenku kobaltu. Drugi etap polega na wydzieleniu kobaltu w procesie cementacji za pomocą wiórów aluminiowych [7]

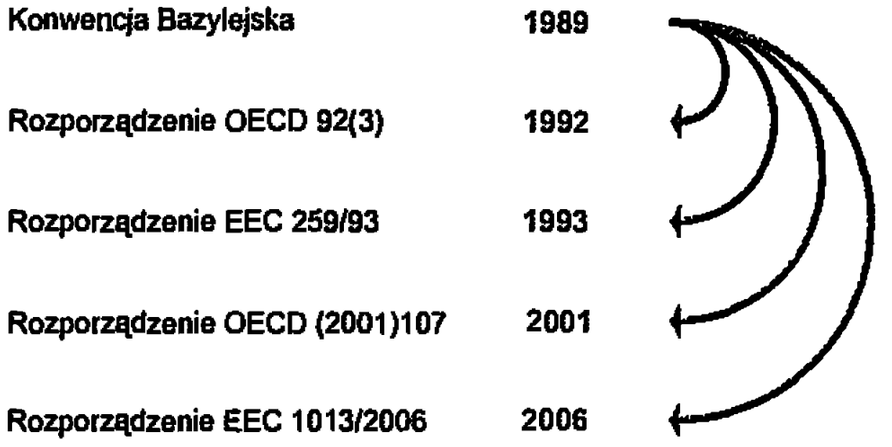
Roztwór silnie kwaśny (pH < 1) jest alkalizowany przez dodanie mleka wapiennego w wyniku czego pH roztworu wzrasta do wartości 7,15. Na skutek neutralizacji, z roztworu wytrąca się wodorotlenek kobaltu $Co(OH)_2$, co obniża w bardzo krótkim czasie stężenie kobaltu w roztworze z 1900 mg/l do około 700 mg/l. Dalsza obniżka zawartości kobaltu w oczyszczanym roztworze jest osiągana w procesie cementacji za pomocą wiórów aluminiowych.

$$3Co^{2+} + 2Al = 2Al^{3+} + 3Co \qquad (1.1)$$

Niestety, zastosowanie metody cementacji sprowadza się do zastąpienia jednych jonów metali przez inne, co z punktu widzenia ochrony środowiska jest niepożądane. Stąd preferuje się stosowanie odpowiednich wymieniaczy jonowych do usuwania jonów metali. Wszystkie te metody nie są metodami selektywnymi i dlatego w następnym etapie musimy stosować bardzo kosztowne technologie rozdziału metali. Dlatego poszukiwane są metody selektywnego usuwania jonów metali ciężkich, a jedną z nich może być tworzenie związków chylatowych [8].

1.5. Regulacje prawne recyklingu

Odpady municypalne oraz te produkowane przez przemysł mogą zatruwać środowisko lub być cennym surowcem do produkcji różnych użytecznych przedmiotów. W ciągu prawie całej ery industrialnej zwracano bardzo mało uwagi na skutki dla środowiska, jakie niesie za sobą składowanie odpadów na składowiskach. Przykładem takiej postawy są hałdy na Górnym Śląsku, które powstawały przy kopalniach i hutach. W miarę jak społeczeństwa uświadamiały sobie, jak negatywnie oddziałują te składowiska na ich życie, rósł społeczny sprzeciw wobec dotychczasowych praktyk składowania odpadów. Powszechną praktyką stawał się eksport odpadów poza granice bogatych państw Europy i składowanie ich na terytorium państw afrykańskich, a po roku 1989 także w krajach Europy Wschodniej. Ten proceder musiał zostać przerwany i stąd powstała tzw. Konwencja Bazylejska z roku 1989 [9]. Od tego czasu ustalenia Konwencji Bazylejskiej są uzupełniane przepisami Unii Europejskiej oraz krajów członków OECD. Rysunek 1.5 ilustruje kolejność pojawienia się aktów prawnych, które uzupełniają ustalenia Konwencji Bazylejskiej.



Rys. 1.5. Akty prawne państw członków OECD i Unii Europejskiej, które uzupełniają ustalenia Konwencji Bazylejskiej

Przepisy zawarte w tych regulacjach postawiły wiele barier uniemożliwiających przemieszczanie się odpadów przez granice UE, ale z drugiej strony utrudniły funkcjonowanie zakładów przetwarzających odpady. Dla przykładu, zakup odpadu wymaga notyfikacji odpowiednich władz z 30-dniowym wyprzedzeniem, celem uzyskania zgody na taki zakup i transport. Jest to niewątpliwie bardzo duża przeszkoda w zapewnieniu zakładom zajmującym się recyklingiem ciągłości produkcji. Krytykowana jest także definicja odpadu oraz wymóg przerobu odpadu w najbliższym otoczeniu miejsca jego wytworzenia.

Specjalistyczne zakłady zajmujące się recyklingiem z reguły będą posiadać bardziej wyrafinowane technologie przerobu niektórych odpadów, ale jeśli będą oddalone od zakładów, które je produkują, to wówczas z mocy prawa będą narażone na kłopoty z zaopatrzeniem. Pokonanie tych barier wymaga dobrej organizacji w zakładzie przetwórczym i utrzymywanie zapasów odpadów (surowca) na odpowiednim poziomie. Dla przykładu Huta Miedzi w Lünen, Niemcy, której cała produkcja rzędu 180 000 Mg Cu/rok oparta jest na surowcach wtórnych importowanych w dużej części z innych krajów, nie odczuwa kłopotów z zaopatrzeniem w potrzebne surowce. Regulacje zawarte w Konwencji Bazylejskiej oraz decyzje OECD są uzupełniane dyrektywami Unii Europejskiej. Dyrektywy i rozporządzenia Unii Europejskiej mają na celu usprawnienie kontroli nad powstawaniem, transportem i utylizacją odpadów oraz poprawę istniejących przepisów. Przykładowo, dyrektywa 2006/12/EC postuluje:

- opracowanie systemu koordynacji zarządzania odpadami w Unii Europejskiej.
- ustanowienie zasad trwałego zarządzania odpadami,
- ustanowienie nowej definicji odpadu, stopni szkodliwości odpadów (nowych list odpadów), ustanowienie nowej zasady przerobu odpadów w sąsiedztwie ich wytwórców.

Równocześnie regulacje tej dyrektywy wymagają, aby władze poszczególnych państw członków Unii Europejskiej zapewniły:

- bezpieczne dla ludzi i środowiska powstawanie odpadów i ich składowanie,
- podjęcie kroków potrzebnych do przeciwdziałania niekontrolowanemu składowaniu odpadów.

Natomiast „producenci" odpadów muszą działać zgodnie z wytycznymi dyrektywy lub zlecić to zadanie wyspecjalizowanej firmie posiadającej odpowiednie uprawnienia.

Dyrektywa 91/689/EC [10] ma na celu określenie szczególnie niebezpiecznych odpadów dla zdrowia ludzi i środowiska z uwagi na:

- kategorie lub rodzaj odpadów uważanych za niebezpieczne,
- skład chemiczny odpadów niebezpiecznych,
- właściwości odpadów niebezpiecznych.

Regulacja No 1013/2006 zastępuje niektóre zarządzenia zawarte w rozporządzeniu No 259/93, wzmacniając kontrolę nad transportem odpadów celem uniemożliwienia ich nielegalnych transferów.

Kraje należące do Organizacji Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (OECD) wprowadziły w roku 1992 trzy listy odpadów: zieloną, bursztynową i czerwoną. Najmniej niebezpiecznymi są odpady z listy zielonej, a najbardziej szkodliwe z listy czerwonej. Ale od lipca 2007 roku obowiązuje nowa regulacja państw członków OECD C(2001) 107, która anuluje taki podział i na to miejsce wprowadza dwie grupy odpadów, których przemieszczanie wewnątrz krajów członków OECD podlega różnym kontrolom. Odpady niestwarzające dużego zagrożenia dla zdrowia ludzi i środowiska podlegają normalnej kontroli stosowanej w handlu (Green Control Procedure).

Natomiast transport, przerób lub składowanie odpadów bardziej niebezpiecznych podlega bardzo ścisłej kontroli (Amber Control Procedure). Przytoczone przykłady pokazują, że obrót odpadami będzie w coraz większym stopniu kontrolowany przez państwa należące do Unii Europejskiej i OECD.

Literatura

[1] Lamm K.F.: *Secondary Lead*, Erzmetall, 5, 1998, 438–455

[2] Janke D., Savov L.: *Recycling of Scrap and Residuals In the Steel Industry*, Referat wygłoszony w PAN Kraków, 08.10.1998

[3] Frost R.: *Wealth from Waste- The Co-operative Research Centre for Waste Management and Pollution Control*, Search, vol. 23(5), June 1992, 164–167

[4] Gielen D., van Dril T.: *CO_2 Reductions Strategies in the Basic Metals Industry: A System Approach*, EPD Congress 1999, Ed. B. Mishra, The Minerals, Metals & Materials Society, 1999, 723–742

[5] Green P.E.J.: *Applying total quality management to environmental protection*, EPD Congress 1992, Ed. J.P. Hager, The Minerals, Metals Materials Society, 1991, 1359–1368

[6] Filipp C.T., Bennett G.F.: *Producing Commercial Products from Inorganic Wastes*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 973–986

[7] Singh R.P.: *Recovery of metal ions from process solutions by cementation*, EPD Congress 2000, Ed. P.R. Taylor, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 281–289

[8] Harris T.M., Jones D.B., Shang A., Berkenbile L., Logsdon G.: *Recovery Metals from Wastewater*, EPD Congress 1992, Ed. J.P. Hager, The Minerals, Metals Materials Society, 1991, 155–163

[9] Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal

[10] Council Regulation (EEC) No 259/93 of 1 February 1993 on the supervision and control of shipments of waste within, into and out of the European Community

Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału

Shamusuddin M.: *Metal Recovery from Scrap and Waste*, Journal of Metals, February 1986, 24–31

Szymański J., Kowalski K., Steindor J., Wójcik M.: *Wtórne surowce metali nieżelaznych*, Politechnika Śląska, Skrypt Nr 1480, Gliwice 1990

Sokol I.V.: *Alloyed steel waste utilization*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 103–109

Goidschmidt J.: *Hydrometallurgical recovery of non-ferrous metals from secondary sources*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 5–12

Malek C.J., Grosz R.K.: *New application of the CONTOP smelting technology. CONTOP Cyclone smelting for thermal treatment of waste*, Second International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, Ed. V. Ramachandran and C.C. Nesbitt, Minerals, Metals & Materials Society, 1996, 19–33

Dec R.T.: *Roll press agglomeration of industrial wastes for treatment and recycle*, Second International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, Ed. V. Ramachandran and C.C. Nesbitt, Minerals, Metals & Materials Society, 1996, 279–288

Sobierajski S., Kapias P., Kozlowski J., Mazurek T., Czyżyk H., Bednarek P., Lachowski M., Stuczyński T.: *Ocena stanu technologii i techniki zagospodarowania złomów na świecie*, Rudy Metale, R41(12), 1996, 543–551

Nakamura T., Maeda M., Satoh K., Yajima Y.: *Recycling Project of non-ferrous Metals in Japan*, Proceedings of the "REWASS'99 – Global Symposium on Recycling Waste Treatment and Clean Technology", Vol. II, held in San Sebastian, Spain, September 5–9, 1999, Ed. I. Gaballach, J. Hager, R. Solozabal, A publication of The Minerals, Metals & Materials Society, 1999, 1277–1286

Murray J.P., Steinfeld A.: *Clean metals production using high-temperature solar process heat*, EPD Congress 1999, Ed. B. Mishra, The Minerals, Metals & Materials Society, 1999, 817–830

Southwick L.M.: *Technology commercialization in the new millennium: Lessons from the previous millennium*, Forth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 3–18

Singh R.P.: *Recovery of metal ions from process solutions by cementation*, EPD Congress 2000, Ed. P.R. Taylor, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 281–288

Mróz J.: *Recykling i utylizacja materiałów odpadowych w agregatach metalurgicznych*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2006

2. Recykling srebra

Srebro jest znane od co najmniej 6000 lat, przy czym przez długi czas spełniało rolę pieniądza. Jeszcze w XIX wieku srebro było metalem, który spełniał rolę parytetu pieniądza papierowego. Obecnie srebro jest metalem mającym zastosowanie prawie wyłącznie przemysłowe, przy czym duże ilości srebra stosowane są w dalszym ciągu do wyrobu materiałów światłoczułych. Otrzymywanie srebra z rud srebra odgrywa drugorzędną rolę (20%), ponieważ większość srebra otrzymuje się jako produkt uboczny przy przeróbce rud innych metali (Cu, Pb, Zn, Au, Ni, Sn).

Część srebra (15%) jest otrzymywana w procesach recyklingu odpadów srebronośnych. Surowcem w procesach recyklingu srebra może być: złom monet, zużyte wyroby ze srebra i jego stopów oraz odpady przemysłu fotograficznego.

Właściwości fizyczne srebra zawiera tabela 2.1. Srebro krystalizuje w sieci płasko centrowanej i z tego względu wykazuje tylko niewiele mniejszą plastyczność aniżeli złoto. Posiada za to najwyższą przewodność elektryczną i cieplną oraz najmniejszy opór elektryczny styku.

Tabela 2.1

Właściwości fizyczne srebra

Właściwość	Wartość	Literatura
Promień atomowy	0,144 nm	
Temperatura topienia	962,9 °C	
Temperatura wrzenia	2210 °C	
Pojemność cieplna (25 °C)	0,23 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	
Przewodność cieplna (25 °C)	418 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	
Prężność par w 1250 °C	2,33 Pa	
1360 °C	133 Pa	
Gęstość (20 °C)	10,49 $g \cdot cm^{-3}$	1–3
Gęstość (960 °C)	9,30 $g \cdot cm^{-3}$	
Napięcie powierzchniowe (960 °C)	912 $mN \cdot m^{-1}$	
Lepkość (960 °C)	4,63 mPa·s	
Opór elektryczny (0 °C)	1,50 Ω·cm	

Ze względu na właściwości fizyczne i chemiczne, srebro jest używane do powłok galwanicznych, wyrobu biżuterii, styków elektrycznych, monet, itp. Struktura zużycia srebra przedstawia się następująco:

- fotografia – 32%,
- wyroby jubilerskie – 31%,
- wyroby elektryczne – 14%,
- luty, chemikalia, katalizatory – 17%,
- monety i medale – 5%.

Stosunkowo wysokie ceny srebra skłaniają użytkowników do eliminacji tego metalu z różnych zastosowań; i tak w fotografii technika cyfrowa wypiera klisze i papier fotograficzny, do wyrobu których zużywa się srebro, w wyrobach elektrotechnicznych zamiast srebra używa się bardzo często złota, które jest droższe, ale za to bardziej odporne na korozję. Trzeba pamiętać, że srebro bardzo łatwo pokrywa się czarnym nalotem (Ag_2S) w obecności niewielkich ilości związków siarki, co jest istotną wadą w obecnych czasach (znaczne ilości SO_2 w atmosferze).

Ceny srebra podlegają znacznym wahaniom (tab. 2.2), dlatego część srebra jest gromadzona w celach spekulacyjnych i wchodzi na rynek podczas zwyżek cen tego metalu.

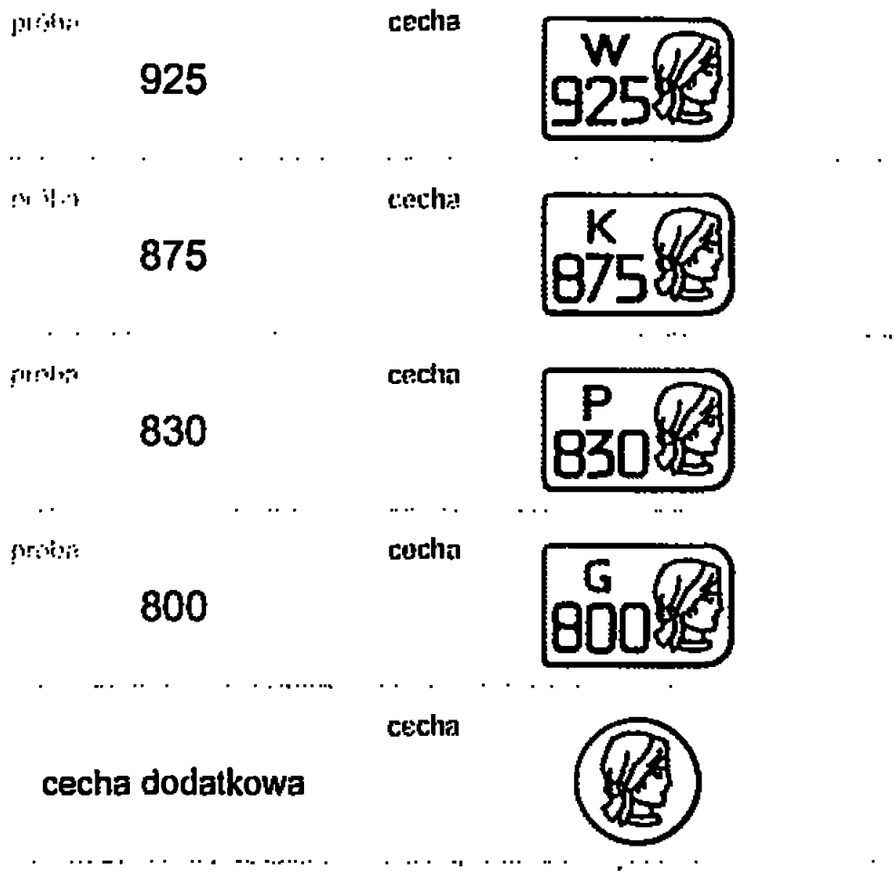
Tabela 2.2

Ewolucja cen srebra do roku 2006

Rok	USD/uncja**
1997	4,88
1998	5,54
1999	5,23
2000	4,95
2001	4,39
2002	4,60
2003	4,88
2004	6,66
2005	7,31
2006	11,55

** 1 uncja (ounce troy) = 31,103 gramów – miara masy stosowana w przypadku metali szlachetnych i drogich kamieni

W Polsce wyroby ze srebra są cechowane znakami probierczymi, przy czym dopuszcza się cztery podstawowe stopy srebra oraz te o innej zawartości srebra, które oznacza się cechą dodatkową (rys. 2.1).



Rys. 2.1. Wzory państwowych cech probierczych srebra

2.1. Właściwości chemiczne srebra

Srebro lub jego stop możemy rozpoznać przez położenie 1 kropli kwasu azotowego(V) (HNO_3) na oczyszczonej powierzchni metalu. Jeśli badany metal zawiera srebro, to kropla powinna pozostać bezbarwna. Następnie dodajemy kroplę kwasu solnego (HCl) i obserwujemy zmianę koloru. Jeśli zacznie wydzielać się „serowaty" osad, to będzie oznaczać, że badany kawałek metalu jest srebrem lub stopem zawierającym srebro. Natomiast gdy wytrącany osad będzie posiadał zabarwienie zielonkawe lub zielonkawo-niebieskie, to oznacza, że badany metal jest prawdopodobnie stopem Ag-Cu.

Ciekłe srebro pochłania ogromne ilości tlenu w stanie ciekłym. W temperaturze 1000 °C 1cm^3 srebra pochłania 20 cm^3 tlenu, przy czym tlen ten jest uwalniany podczas krzepnięcia. Dzieje się tak dlatego, że w stanie stałym rozpuszczalność tlenu w srebrze jest relatywnie mała i stanowi około 1/40 rozpuszczalności w stanie ciekłym. Z tego względu przed odlewaniem należy srebro odtlenić, gdyż w przeciwnym razie odlany metal będzie bardzo porowaty.

Halogenki reagują ze srebrem bardzo intensywnie w podwyższonych temperaturach (powyżej 500 °C), a wilgotny chlor nawet w znacznie niższych temperaturach.

Ozon bardzo łatwo utlenia srebro, powodując zaczernienie jego powierzchni. H_2S gazowy lub w roztworze natychmiast zaczernia powierzchnię srebra, a w podwyższonych temperaturach może doprowadzić do całkowitej konwersji srebra do siarczku srebra.

W obecności tlenu srebro metaliczne utlenia się, przy czym tlenek srebra rozpuszcza się w minimalnym stopniu w wodzie, a jony srebra posiadają właściwości bakteriobójcze. Trzeba zaznaczyć, że w odróżnieniu od rtęci, jony srebra występują w tak małym stężeniu, że nic działają negatywnie na zdrowie człowieka. Innymi słowy używanie zastawy srebrnej jest wskazane. Bakteriobójcze właściwości srebra zostały ponownie odkryte w XIX wieku, ale już w starożytność ta właściwość srebra była dobrze znana. Starożytni wodzowie przechowywali wodę w naczyniach wykonanych ze srebra w czasie wypraw wojennych, wierząc, że picie takiej wody uchroni ich przed chorobami.

Srebro rozpuszcza się bardzo intensywnie w gorących kwasach (H_2SO_4, HNO_3):

$$Ag + 2HNO_3 = AgNO_3 + H_2O + NO_2 \quad (2.1)$$

$$2Ag + 3H_2SO_4 = 2AgHSO_4 + SO_2 + 2H_2O \quad (2.2)$$

Reakcja srebra z wodą królewską jest bardzo gwałtowna na początku i jest równie szybko hamowana przez tworzącą się warstwę chlorku srebra:

$$2Ag + 3HCl + HNO_3 = 2AgCl + 2H_2O + NOCl \quad (2.3)$$

Prawie wszystkie substancje utleniające (kwas chromowy(VI) – H_2CrO_4, kwas peroksodisiarkowy(VI) – $H_2S_2O_8$, kwas selenowy(VI) – H_2SeO_4) działają na srebro. Oprócz tego srebro jest atakowane przez takie substancje jak: kwas solny (HCl), kwas fosforowy(V) (H_3PO_4), wodę bromową, roztwory chlorków metali alkalicznych (NaCl, KCl), chlorek miedzi(II) ($CuCl_2$) i chlorek żelaza(II) ($FeCl_2$). Szybkość reakcji z tymi substancjami zależy w dużym stopniu od temperatury, a także od tego, czy w wyniku reakcji powstaje warstwa ochronna na metalicznym srebrze.

2.2. Otrzymywanie srebra ze źródeł pierwotnych

Srebro otrzymywane z surowców pierwotnych pochodzi z przerobu rud srebronośnych, które zawierają różne minerały srebra. Rysunek 2.2 ilustruje zawartość srebra w jego minerałach oraz w rudach siarczkowych innych metali.

Amalgamacja była metodą otrzymywania srebra i innych metali szlachetnych z ich rud przez wiele wieków. Dzisiaj ta metoda jest rzadko stosowana, ze względu na wysokie koszty, małą wydajność oraz szkodliwe oddziaływanie rtęci na środowisko człowieka. Jest ona jeszcze czasem używana w małych prywatnych kopalniach spotykanych w Ameryce Południowej. Metodę można stosować bezpośrednio wówczas, gdy srebro występuje w formie rodzimej lub jest związane z chlorem. Aby proces zachodził, ruda musi być rozdrobniona, celem uzyskania kontaktu rtęci ze srebrem metalicz-

nym lub chlorkiem srebra. Proces może być przyspieszony, a wydajność poprawiona przez dodanie chlorków miedzi, żelaza i sodu. Reakcje zachodzące w tym wypadku są następujące:

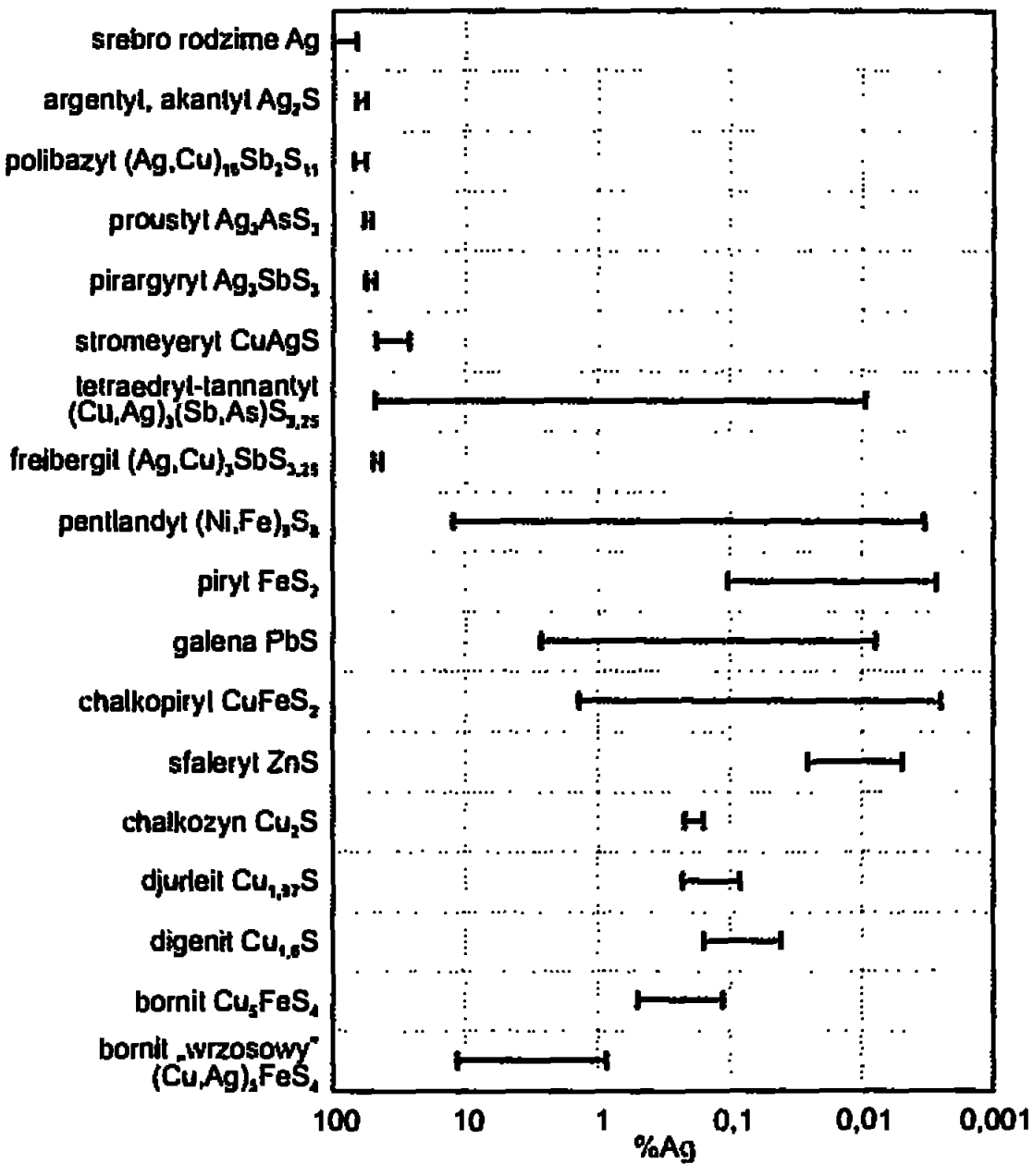
$$Ag_2S + CuCl_2 = 2AgCl + CuS \tag{2.4}$$

$$2Ag_3AsS_3 + 3CuCl_2 = 6AgCl + 3CuS + As_2S_3 \tag{2.5}$$

$$CuCl_2 + Cu = 2CuCl \tag{2.6}$$

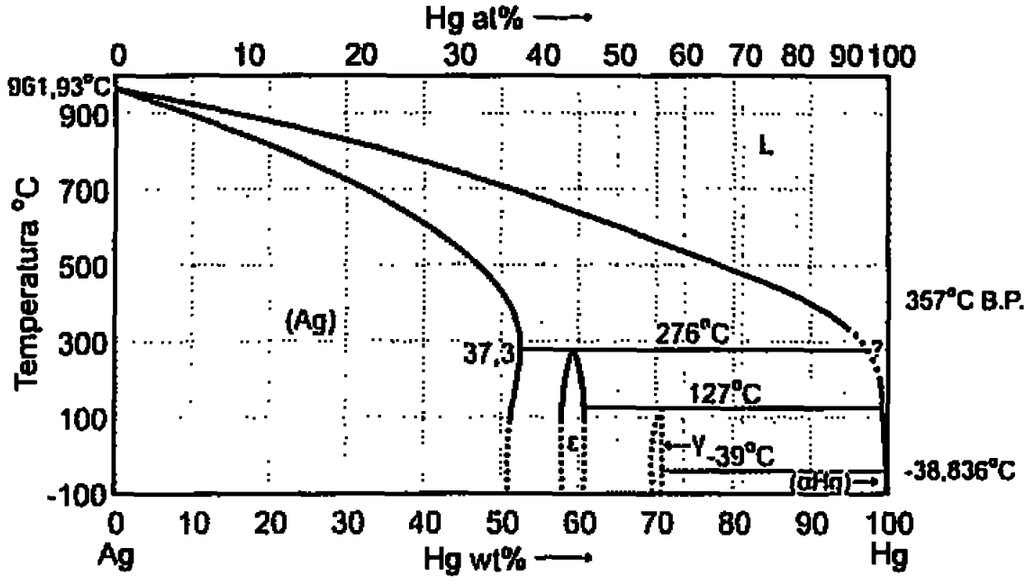
$$2Ag_3AsS_3 + 6CuCl = 6AgCl + 3CuS + 3Cu + As_2S_3 \tag{2.7}$$

$$AgCl + Cu + Hg = CuCl + AgHg \tag{2.8}$$



Rys. 2.2. Zawartość Ag w ważniejszych minerałach metali nieżelaznych [4]

Otrzymana faza metaliczna jest oczyszczona z materiałów przypadkowych, a następnie ciekła rtęć jest oddzielana od stałych związków międzymetalicznych typu Ag_mHg_n. Rysunek 2.3 przedstawia układ równowag Ag-Hg, przy czym widać iż w temperaturze pokojowej mamy w równowadze prawie czystą rtęć z fazą stałą γ, która swoim składem odpowiada związkowi $AgHg_2$. Amalgamat jest podgrzewany w retorcie celem odparowania rtęci i otrzymania srebra. Przy sprzyjających warunkach wydajność procesu dochodzi do 95%. Niestety część rtęci jest tracona bezpowrotnie (0,2–2 kg/1 kg Ag), co zanieczyszcza otoczenie i w obecnych czasach taka technologia nie może być akceptowana.



Rys. 2.3. Układ równowag Ag-Hg [5]

Inna metoda otrzymywania srebra wykorzystuje ługowanie rud srebra za pomocą tiosiarczanu(VI) sodu. Proces ten nazywany jest czasem procesem Patera i w XIX wieku wyparł on proces amalgamacji ze względu na jego wysoką wydajność oraz niskie koszty. Proces był stosowany przez kilka dziesiątek lat, aby ostatecznie zostać wyparty przez bardziej ekonomiczny proces ługowania za pomocą roztworów cyjankowych. Rudy, które zawierają srebro w formie chlorku (po prażeniu chlorującym), mogą być ługowane za pomocą tiosiarczanu(VI) sodu:

$$AgCl + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaCl \qquad (2.9)$$

$$AgCl + 3Na_2S_2O_3 = Na_5[Ag(S_2O_3)_3] + NaCl \qquad (2.10)$$

Jak łatwo zauważyć są to te same reakcje, które zachodzą podczas procesu utrwalania w obróbce fotografii. Proces musi być prowadzony z nadmiarem tiosiarczanu(VI) sodu, aby zapobiec powstawaniu trudno rozpuszczalnego kompleksu $Na[Ag(S_2O_3)]$.

Wydajność procesu jest mniejsza niż w przypadku ługowania za pomocą roztworów cyjankowych, przy czym wadą tego procesu jest brak rozpuszczalności złota w roztworach tiosiarczanu(VI) sodu. W konsekwencji złoto nie jest odzyskiwane.

Ze względów ekonomicznych metoda cyjanowa stała się procesem dominującym. Ruda jest rozdrabniana, mielona na mokro, a następnie ługowana wodnym roztworem cyjanku sodu (5–10 g/l NaCN). Srebro ekstrahuje się z roztworu za pomocą wymieniacza jonowego lub elektrolitycznego osadzania srebra na katodzie. Chlorek srebra występujący w rudzie lub powstały na skutek prażenia chlorującego rozpuszcza się w roztworze ługującym zgodnie z reakcją:

$$AgCl + 2NaCN = Na[Ag(CN)_2] + NaCl \qquad (2.11)$$

W przypadku gdy w rudzie występuje srebro elementarne, to wówczas proces jego roztwarzania przeprowadza się z przepuszczaniem powietrza przez roztwór ługujący [6]:

$$4Ag + 8NaCN + O_2 + 2H_2O = 4Na[Ag(CN)_2] + 4NaOH \qquad (2.12)$$

Siarczek srebra też jest ługowany za pomocą cyjanku sodu [7] w obecności tlenu, ale reakcja zachodzi znacznie wolniej:

$$Ag_2S + 4NaCN + 1{,}5H_2O + O_2 = 2Na[Ag(CN)_2] + 0{,}5H_2S_2O_3 + 2NaOH \qquad (2.13)$$

Jeśli rudy zawierają nierozpuszczalne związki srebra takie jak Ag_3AsS_3 i Ag_3SbS_3, to wówczas proces ługowania za pomocą cyjanku sodu musi być poprzedzony prażeniem chlorującym.

Generalnie ługowanie za pomocą roztworów cyjankowych rud srebra jest wolniejsze aniżeli dzieje się to w przypadku złota. Jeśli srebro występuje w formie metalicznej lub chlorku srebra, to wydajność procesu jest stosunkowo wysoka i dochodzi do 98%, natomiast w przypadkach gdy w rudzie występują inne związki srebra, ta wydajność nie przekracza 80%.

Po oczyszczeniu roztworu otrzymanego z ługowania, srebro może być wytrącane za pomocą cementacji pyłem cynkowym. Proces cementacji zachodzi w dwóch etapach [8], przy czym w pierwszym etapie może wytrącić do 75% srebra zgodnie z reakcjami:

$$2Ag(CN)_2^- + Zn = Zn(CN)_4^{2-} + 2Ag \qquad (2.14)$$

$$2Ag(CN)_2^- + Zn = Zn(CN)_2 + 2Ag + 2CN^- \qquad (2.15)$$

Pierwszy okres kończy się zmniejszeniem szybkości cementacji na skutek utworzenia się na powierzchni cynku warstwy $Zn(OH)_2$. W tym momencie zaczyna się drugi okres, w którym szybkość cementacji zaczyna być kontrolowana przez transport masy przez warstwę wodorotlenku cynku. Jeśli będzie niskie stężenie wolnych jonów cyjanowych CN^-, to wówczas zachodzi reakcja:

$$2Ag(CN)_2^- + Zn = 2Ag + Zn(CN)_2 + 2CN^- \qquad (2.16)$$

Natomiast w przypadku dużej koncentracji jonów cyjanowych reakcja cementacji jest inna:

$$2Ag(CN)_2^- + Zn = 2Ag + Zn(CN)_4^{2-} \qquad (2.17)$$

2.3. Produkcja srebra w Polsce

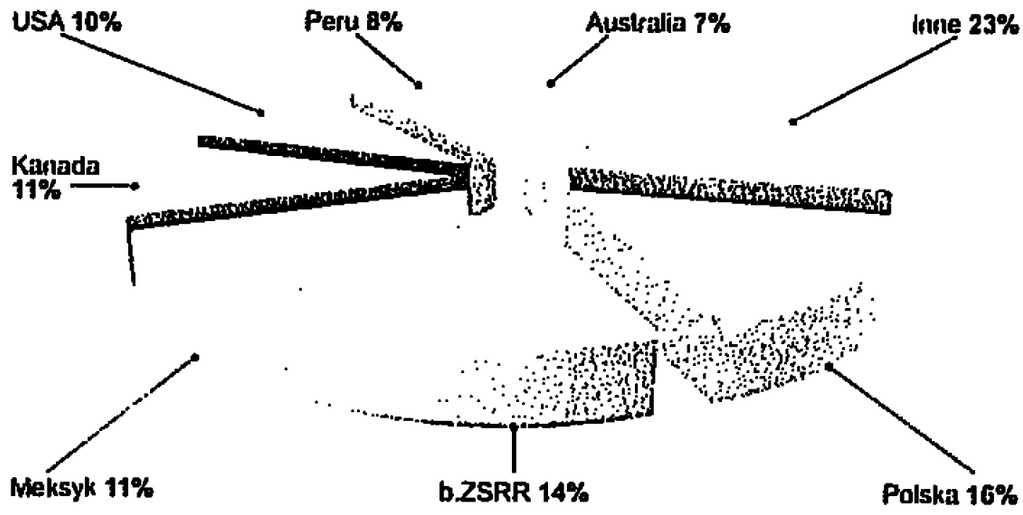
W Polsce produkuje się znaczne ilości srebra (w roku 2005–1244 Mg Ag) przy okazji otrzymywania miedzi w Legnicko-Głogowskim Okręgu Miedziowym. Z rud cynkowo-ołowiowych otrzymuje się dodatkowo około 20 Mg srebra rocznie. Wielkość produkcji srebra stawia Polskę w rzędzie poważnych producentów tego metalu, co uwidacznia tabela 2.3 i rysunek 2.4.

Tabela 2.3

Światowe zasoby srebra [4]

Państwo	Zasoby przemysłowe, tys. ton	Zasoby bilansowe, tys. ton	Udział, % mas.
Polska	51	114	24,2
b. ZSRR	44	50	10,6
Meksyk	37	44	9,4
Kanada	37	44	9,4
USA	31	56	10,9
Peru	25	29	6,2
Australia	24	34	7,0
Chile	14	20	4,5
RPA	8	9	2,9
Inne	49	70	14,9
Razem	320	470	100,0

Przewiduje się, że przy obecnej produkcji srebra, jego zapasy starczą na 20–25 lat.



Rys. 2.4. Udział (% mas.) Polski w światowych zasobach srebra [4]

2.4. Baza surowcowa dla recyklingu srebra

Popyt na srebro jest często większy aniżeli wynosi produkcja tego metalu ze źródeł pierwotnych, dlatego bardzo ważnym źródłem pozyskiwania srebra jest przerób materiałów wtórnych zawierających srebro metaliczne lub jego związki. W okresach dobrej koniunktury na srebro obserwuje się zwiększenie podaży tych materiałów, które jednak oprócz srebra zawierają domieszki innych metali i dlatego muszą zostać poddane rafinacji mającej na celu uzyskanie możliwie czystego metalu. Takim przykładem mogą być monety srebrne, które zostały prawie w całości wycofane z obiegu i większa ich część została już dawno przetopiona i poddana procesowi rafinacji. Niemniej bardzo często w okresie wysokich cen na srebro w dalszym ciągu pojawiają się na rynku znaczne ilości srebrnych monet.

Innym źródłem srebra są szlamy fotograficzne, które zawierają 5–30% mas. srebra w formie różnych związków chemicznych. Ocenia się, że około 50% mas. srebra zużywanego w różnych dziedzinach fotografii w końcowym etapie przechodzi do utrwalaczy. Roztworów tych nie przesyla się bezpośrednio do rafinerii, ale przerabia w miejscu ich powstawania (w zakładach fotograficznych) na srebro surowe, np. przez elektrolizę lub wytrąca się srebro z roztworu. W wyniku jego redukcji powstają szlamy bogate w srebro (10–60% mas. Ag). Źródłem srebra są archiwa filmowe oraz zdjęć rentgenowskich, których okres przechowywania jest ograniczony. Klisze zdjęć rentgenowskich zawierają 1–2% mas. Ag, filmy czarno-białe zawierają 0,2% mas. Ag, natomiast klisze filmów kolorowych praktycznie nic zawierają srebra. Klisze te są palone, a powstały popiół zawiera do 90% mas. srebra. Zwłaszcza stare klisze zawierają duże ilości srebra (do 3% mas.). Innym źródłem srebra jest złom pochodzący ze zużytych zastaw stołowych i elementów srebrzonych powierzchniowo. Poważnym wytwórcą złomu srebronośnego jest przemysł elektrotechniczny, który produkuje różnego rodzaju styki ze stopów srebra oraz używa tego metalu do srebrzenia styków wykonanych z miedzi. Złomy srebronośne pochodzą również z małych baterii używanych w domowych urządzeniach elektronicznych oraz dużych baterii, których używa się w instalacjach wojskowych i w transporcie lotniczym. Baterie te jednak zawierają pewne ilości rtęci, co musi być uwzględnione przy ich przerobie. Przemysł chemiczny używa katalizatorów zawierających srebro, które po zużyciu wracają do przeróbki celem odzysku tego metalu. Ponadto małe ilości srebra uzyskuje się z odpadów powstałych w przemyśle chemicznym, np. z pokrywanych srebrem zbiorników i rur oraz amalgamatów używanych przez dentystów.

2.5. Odzysk srebra ze zużytych odczynników fotograficznych

Srebro nie jest toksyczne dla człowieka, ale jest toksyczne dla bakterii i ryb. Toksyczność srebra w stosunku do ryb, a zwłaszcza dla ich ikry jest tak duża, że nawet

śladowe zanieczyszczenie związkami srebra zbiorników wodnych, w których żyją ryby, prowadzi do prawdziwej katastrofy. Tabela 2.4 ilustruje jak małe stężenie srebra w wodzie jest szkodliwe dla ryb.

Tabela 2.4

Toksyczność srebra w stosunku do niektórych ryb [9]

Rodzaj ryby	Stężenie minimalne, mg srebra/l wody	Stężenie maksymalne, mg srebra/l wody
Pstrąg tęczowy	0,00009	0,00017
Płotka	0,00017	0,01600
Ikra lub embrion w wodach słodkich	0,0000005	0,0000030
Ikra lub embrion w wodach słonych	0,0000015	0,0000030

W związku z powyższym coraz więcej krajów zabrania wylewania odczynników chemicznych do ścieków, ponieważ w dużych stężeniach srebro jest bardzo szkodliwe także dla zdrowia człowieka [10]. Niektóre technologie przerobu zużytych odczynników fotograficznych nie ograniczają się tylko do odzysku srebra, ale także przetwarzają odczynniki, z których usunięto srebro na nawozy sztuczne [9].

Zużyte utrwalacze fotograficzne zawierają znaczne ilości chlorku lub bromku srebra rozpuszczonych w tiosiarczanie sodu˙woda(1/5) ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$). Istnieją liczne metody odzysku srebra ze zużytych odczynników fotograficznych. Zawarte w nich srebro można strącić za pomocą siarkowodoru (H_2S) lub siarczku amonu ($(NH_4)_2S$), przy czym wytrąca się siarczek srebra (Ag_2S). Metaliczne srebro uzyskujemy w wyniku prażenia Ag_2S z sodą (Na_2CO_3). Ocenia się, że około 40% srebra w USA jest zużywane w przemyśle fotograficznym i podobne proporcje obserwuje się w innych krajach uprzemysłowionych. Nic dziwnego, że srebro to odzyskuje się ze względu na ochronę środowiska i zasobów mineralnych oraz także ze względów ekonomicznych. Wiele firm zajmuje się zbieraniem i przetwarzaniem zużytych odczynników fotograficznych, a następnie przesyłaniem otrzymanego materiału do rafinerii srebra. Błona fotograficzna zawiera jak wiadomo cienką warstwę chlorku srebra lub czasami bromku srebra. Podczas procesu naświetlania takiej błony mała część chlorku srebra ulega rozkładowi z wydzieleniem się metalicznego srebra. Natomiast nierozłożony chlorek srebra podczas procesu obróbki fotograficznej rozpuszcza się w tiosiarczanie sodu, który jest składnikiem utrwalacza. Metaliczna frakcja srebra może być usuwana z filmu za pomocą roztworu wybielającego, który jest w stanie utlenić metaliczne srebro do postaci rozpuszczalnych w wodzie. Do najbardziej znanych metod odzysku srebra należą [10–18]:

- elektroliza,
- wymiana jonowa,
- cementacja,
- strącanie nierozpuszczalnych związków srebra.

Do metod chemicznych, które są stosowane, należy strącanie siarczku srebra za pomocą H_2S lub $(NH_4)_2S$; można również wytrącać z roztworów chlorek srebra lub srebro metaliczne. Prześledźmy jeden z takich procesów, przy czym materiałem wyjściowym jest zużyty utrwalacz pochodzący z obróbki klisz rentgenowskich, którego skład zawiera tabela 2.5.

Tabela 2.5

Skład zużytego utrwalacza [11]

Ag	S	Cl	Br	pH
4,84 g/l	48 g/l	2,6 g/l	0,2 g/l	5,2

Natomiast składnikami świeżego utrwalacza są substancje, których ilość podaje tabela 2.6.

Tabela 2.6

Skład utrwalacza fotograficznego przed użyciem [11]

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	Na_2SO_3	CH_3COOH	H_3BO_3	$K_2Al_2O_4 \cdot 3H_2O$
240 g/l	15 g/l	13,1 g/l	7,5 g/l	15 g/l

2.5.1. Strącanie Ag_2S i otrzymywanie srebra

Strącanie Ag_2S przeprowadzono w autoklawie o pojemności kilkudziesięciu litrów wyposażonym w urządzenie do mieszania [11]. Wsad składający się ze zużytego utrwalacza jest umieszczany w autoklawie. Następnie siarkowodór (H_2S) jest wtłaczany do roztworu z szybkością 2,5–4 l/min przez około 20–30 minut. Próbki cieczy pobierano z autoklawu w odstępach 5-minutowych. Pobrane próbki były filtrowane, przy czym osad i roztwór były analizowane oddzielnie. Podobne próby przeprowadzono w przypadku, w którym zamiast siarkowodoru do strącenia siarczku srebra używano $(NH_4)_2S$, przy czym wówczas co 5 minut wprowadzano do autoklawu odpowiednie ilości siarczku amonu ($(NH_4)_2S$). Po zakończeniu procesu usuwano roztwór z autoklawu, a następnie po dekantacji był filtrowany. Emulsja na błonie fotograficznej, w skład której wchodzi chlorek srebra (AgCl), jest rozpuszczana w utrwalaczu zgodnie z reakcją:

$$Na_2S_2O_3 + AgCl = Na[AgS_2O_3] + NaCl \qquad (2.18)$$

Natomiast reakcje zachodzące podczas procesu strącania są następujące:

$$2Na[AgS_2O_3] + H_2S = Ag_2S + Na_2S_2O_3 + H_2S_2O_3 \qquad (2.19)$$

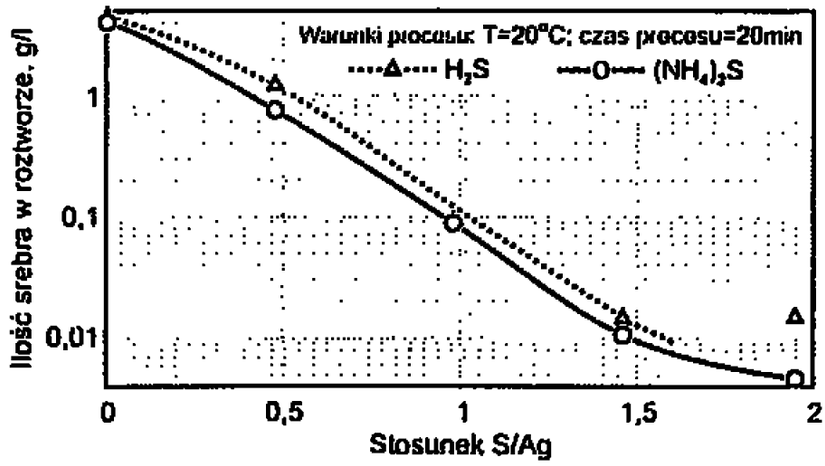
$$2Na[AgS_2O_3] + (NH_4)_2S = Ag_2S + Na_2S_2O_3 + (NH_4)_2S_2O_3 \qquad (2.20)$$

W procesie strącania, w przypadku gdy pH roztworu jest mniejsze od 7, mogą zachodzić reakcje uboczne, w wyniku których wydziela się siarka elementarna:

$$2H_2S_2O_3 + H_2S = 4S + H_2SO_4 + 2H_2O \qquad (2.21)$$

Otrzymany siarczek srebra miesza się z sodą (Na_2CO_3) i umieszcza w piecu, który następnie podgrzewa się do określonej temperatury. Otrzymany materiał jest miękki i po zmieleniu należy go wymieszać intensywnie z wodą, aby rozpuścić siarczan sodu oraz nadmiar nieprzereagowanej sody. W osadzie otrzymuje się srebro z niewielką domieszką siarki. Efektywność strącania srebra z roztworów zużytych utrwalaczy za pomocą H_2S lub $(NH_4)_2S$ jest podobna, co ilustruje rysunek 2.5. Wyniki badań wskazują, że reakcja pomiędzy $Na[AgS_2O_3]$ oraz H_2S, $(NH_4)_2S$ lub Na_2S, w wyniku czego powstaje siarczek srebra oraz tiosiarczan(VI) sodu lub amonu, zachodzi równocześnie z reakcją pomiędzy tiosiarczanem(VI) a siarczkiem sodu i siarkowodorem.

W wyniku tych reakcji wydziela się siarka elementarna. Reakcja strącania siarczku srebra jest uprzywilejowana i dopiero kiedy 99% srebra zostanie strącone, zaczynają dominować reakcje uboczne, które przebiegają z wydzieleniem siarki elementarnej.



Rys. 2.5. Zależność ilości srebra w roztworze od stosunku molowego S^{2-}/Ag w przypadku strącania Ag_2S za pomocą H_2S i $(NH_4)_2S$ [11]

Wytrącany siarczek srebra (Ag_2S) charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami filtracyjnymi. Przy nadmiarze czynnika strącającego pojawia się nieprzyjemny odór, który można łatwo usunąć przez dodanie niewielkich ilości tiosiarczanu sodu.

2.5.2. Otrzymywanie srebra z siarczku srebra

Srebro można otrzymać z siarczku srebra lub z chlorku srebra przez stapianie ich w temperaturze 600 °C z sodą (Na_2CO_3) w atmosferze powietrza. Prowadzone badania

nad ustaleniem optymalnych warunków do tego procesu dotyczyły następujących parametrów:

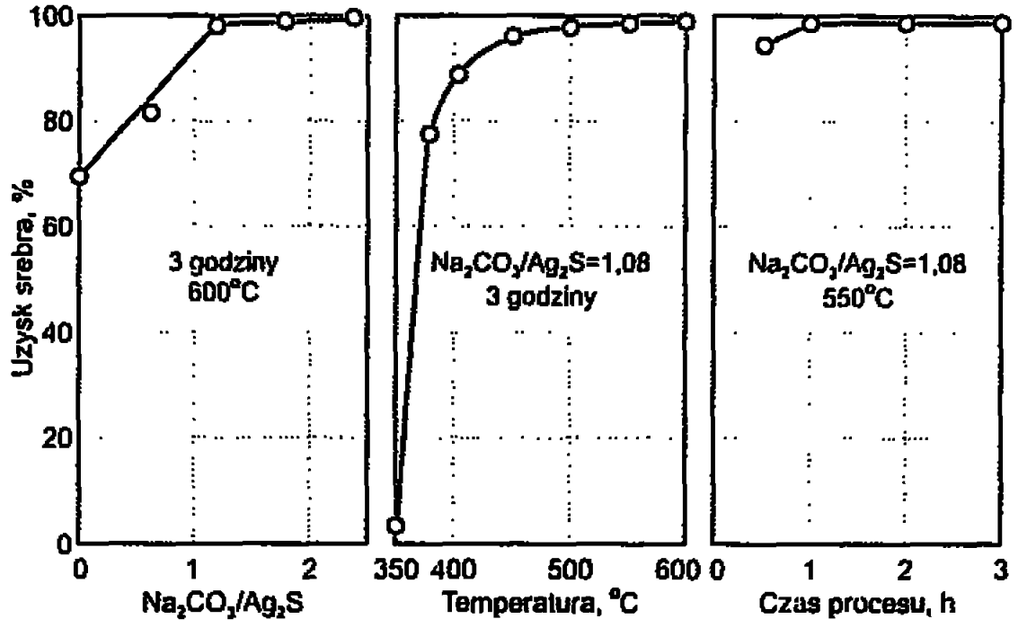
- ilości dodawanej sody (Na_2CO_3),
- temperatury procesu,
- czasu procesu.

Reakcje zachodzące podczas procesu redukcji siarczku srebra do srebra metalicznego można podzielić na dwa etapy:

$$Ag_2S + 2O_2 = Ag_2SO_4 \qquad (2.22)$$

$$Ag_2SO_4 + Na_2CO_3 = 2Ag + Na_2SO_4 + CO_2 + 0{,}5O_2 \qquad (2.23)$$

Siarczan(VI) srebra, który otrzymuje się w wyniku utleniania siarczku, jest pod względem termicznym bardzo stabilny i rozkłada się dopiero w temperaturze 1085 °C. Dodana soda obniża temperaturę rozkładu siarczanu(VI) srebra do 375 °C. Jeden mol sody jest potrzebny na każdy mol utworzonego siarczanu(VI) srebra (Ag_2SO_4). Jeśli damy mniej sody, to część siarczanu(VI) sodu nie ulegnie rozłożeniu i potem przy przemywaniu otrzymanego produktu, siarczan(VI) srebra przechodzi do roztworu myjącego. Wyniki badań ilustruje rysunek 2.6.



Rys. 2.6. Wpływ niektórych parametrów procesu na wielkość uzysku srebra [11]

Jak łatwo zauważyć, potrzebne jest około 1,2 mola Na_2CO_3 na każdy mol Ag_2S, aby otrzymać uzysk w wysokości około 99%. Temperatura procesu podnosi uzysk srebra, natomiast czas procesu powyżej jednej godziny nie posiada wyraźnego wpływu na jego wydajność. Część siarczku srebra (b. mała ilość) przechodzi w siarczan srebra

(Jony srebra znajduje się w roztworze ługującym otrzymany spiek). Natomiast przy dostatecznie dużym dodatku sody nie stwierdza się śladów siarczanu srebra w roztworze ługującym spiek. Należy więc dodać więcej sody, aby cała siarka znajdująca się we wsadzie jako Ag_2S przeszła do wody podczas płukania w formie siarczanu(VI) sodu (Na_2SO_4) i podczas topienia srebra nie następowało skażenie atmosfery wydzielającym się SO_2. Reakcja redukcji siarczku srebra zaczyna przebiegać intensywnie powyżej 375 °C. Czas reakcji w temperaturze 550 °C powinien przekraczać godzinę, co sugeruje rysunek 2.6. Otrzymany proszek srebra posiada ziarna, których rozmiary zawierają się w granicach 50–150 μm, przy bardzo małej ilości zanieczyszczeń. Realizacja procesu nie wymaga wielkich nakładów inwestycyjnych i może być on prowadzony przez bardzo małe firmy.

W większości przypadków materiały fotograficzne, takie jak klisze, są jednokrotnego użytku i najlepszą metodą odzysku z nich srebra jest ich spalanie lub piroliza (rozkład w podwyższonych temperaturach i obniżonym ciśnieniu bez dostępu powietrza). Spalanie klisz fotograficznych musi być prowadzone w kontrolowanej temperaturze, celem ograniczenia strat srebra w pyłach. Jeśli zamiast spalania materiałów fotograficznych, poddamy je pirolizie, to wówczas problem strat srebra w pyłach nie zaistnieje. Otrzymany produkt po pirolizie, może być przerabiany zarówno na drodze pirometalurgicznej, jak i hydrometalurgicznej.

2.6. Odzysk srebra ze złomów jego stopów

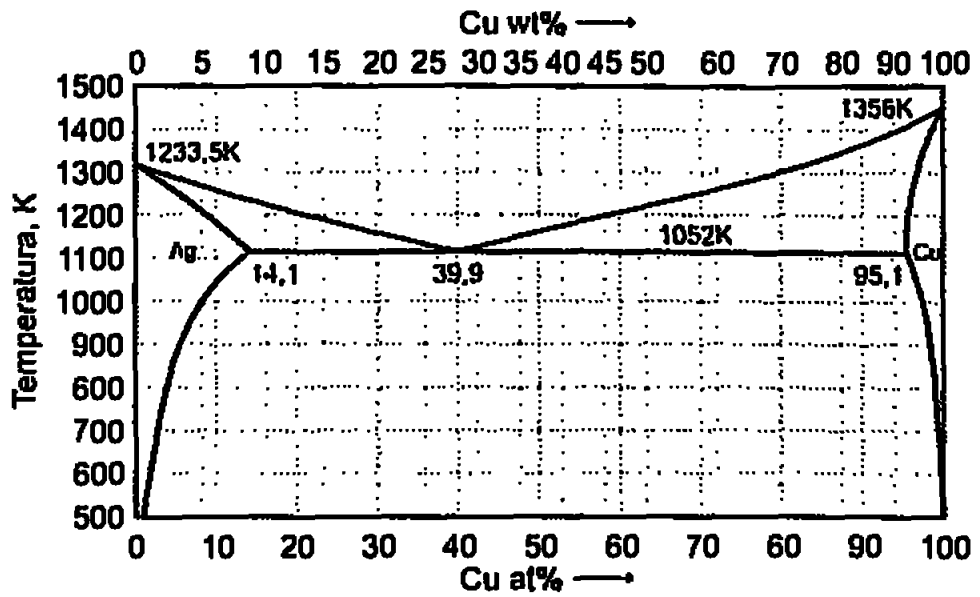
Stopy srebra zawierają przede wszystkim miedź, a oprócz tego mogą zawierać nikiel, cynk, złoto i platynowce. Przerób tych stopów odbywa się przeważnie na drodze hydrometalurgicznej. Miedź zawarta w stopach Cu-Ag może być selektywnie rozpuszczona w rozcieńczonym kwasie siarkowym przy obecności tlenu lub dodatku nadtlenku wodoru (H_2O_2):

$$Cu + CuSO_4 = Cu_2SO_4 \qquad (2.24)$$

$$Cu_2SO_4 + H_2SO_4 + 0{,}5O_2 = 2CuSO_4 + H_2O \qquad (2.25)$$

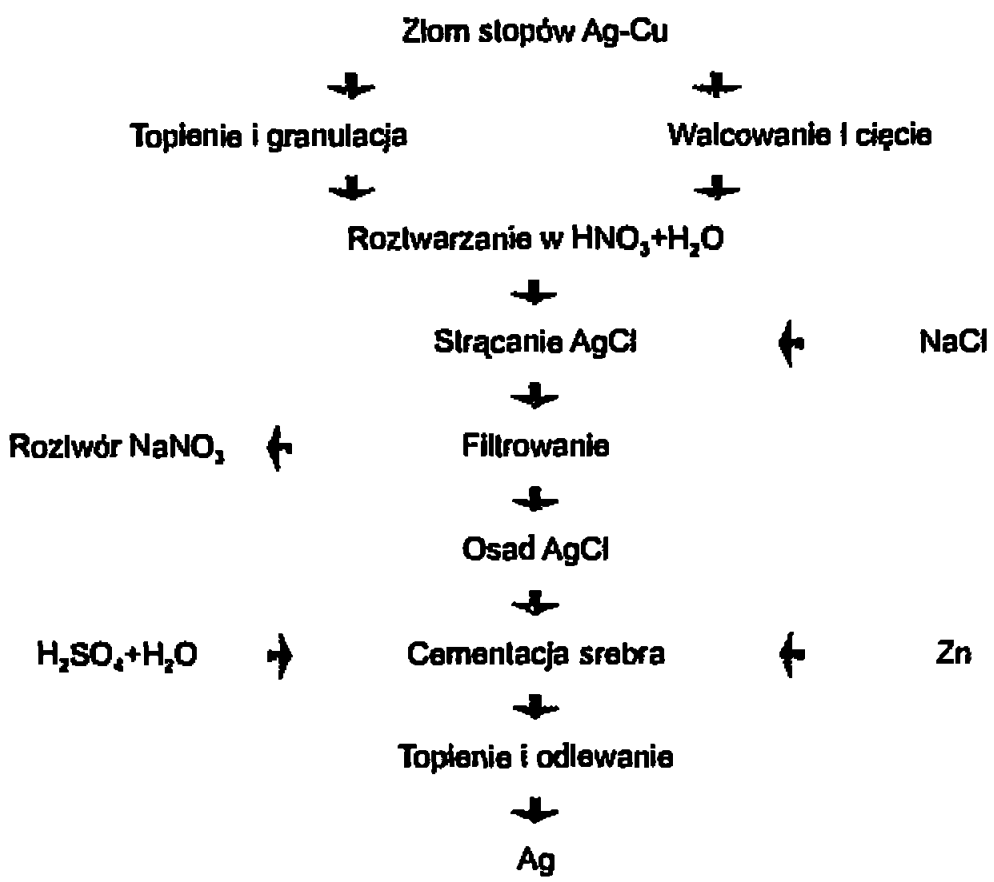
Proces rozpuszczania selektywnego miedzi najlepiej zachodzi w temperaturze 90 °C, przy czym szybkość reakcji maleje bardzo silnie w miarę przesuwania się frontu reakcji w głąb stopu, co wiąże się z dyfuzją substratów i produktów przez kanały powstającego szkieletu srebra po rozpuszczeniu miedzi. Aby ograniczyć wpływ tego zjawiska na czas procesu, rozpuszczany stop Ag-Cu powinien zostać uprzednio rozdrobniony w ten sposób, aby grubość kawałków nie przekraczała 0,1–0,2 mm. Stopy możemy rozdrabniać przez mechaniczne skrawanie lub przez rozbryzgiwanie stopionego stopu do postaci pyłu, przy czym chłodzenie stopu musi być prowadzone możliwie wolno do temperatury 200 °C. W takich warunkach następuje dobra separacja kryształów miedzi i srebra.

Proces selektywnego rozpuszczania miedzi jest możliwy z uwagi na ograniczoną wzajemną rozpuszczalność miedzi i srebra w stanie stałym, co ilustruje rysunek 2.7. Jeśli stężenie srebra będzie się wahało od 30 do 60%, to wówczas pozostałe po rozpuszczeniu miedzi srebro zachowuje swoją strukturę przestrzenną.



Rys. 2.7. Układ równowag fazowych Ag-Cu [19]

Stopy srebra mogą być rozpuszczane w kwasie azotowym(V) (HNO_3) lub w kwasie solnym (HCl) w obecności gazowego chloru (Cl_2). Rysunek 2.8 ilustruje kolejne etapy procesu odzysku srebra ze złomu Ag-Cu bogatego w srebro (powyżej 80% Ag).



Rys. 2.8. Schemat procesu odzysku srebra ze stopu Ag-Cu

Proces odzysku srebra ze złomu stopów Ag-Cu przeprowadzamy w kilku etapach:

- Aby przyspieszyć proces rozpuszczania złomu srebra w kwasie azotowym(V), należy go rozdrobnić. Możemy w tym celu użyć dwóch sposobów. Pierwszy polega na stopieniu złomu w palniku lub piecu, po czym przeprowadzamy jego granulację w zimnej wodzie. Aby uniknąć łączenia się kuleczek stopu, warstwa wody musi być dość duża i wynosić około 1 m, a dno naczynia wyłożone piaskiem kwarcowym. Innym sposobem jest przewalcowanie stopu na cienką blachę, a następnie pocięcie jej w paski i zwinięcie na „makaron", tak aby zajmował on mało miejsca w kolbie do rozpuszczania.
- Przygotowany wsad umieszcza się w kolbie Erlenmeyera wyposażonej w mieszadło magnetyczne i umieszcza na płycie podgrzewacza. Do kolby wlewamy roztwór kwasu azotowego(V) (1 HNO_3 + 1 H_2O), po czym włączamy mieszadło. Podgrzewamy kolbę stosunkowo wolno i obserwujemy rozpuszczanie się stopu. Początek reakcji zaznaczy się wydobywaniem się z roztworu czerwono-brunatnych dymów, którymi są tlenki azotu będące efektem reakcji kwasu z miedzią. Ponieważ tlenki azotu są toksyczne i posiadają właściwości korozyjne, musimy pracować pod wyciągiem. Kiedy reakcja się rozpocznie, możemy wyłączyć ogrzewanie, bo reakcja przebiega z wydzieleniem się ciepła i nie ma potrzeby dalszego ogrzewania roztworu. Roztwór powinien przybrać kolor niebiesko-zielony od rozpuszczającej się miedzi. Jeśli reakcja przestaje zachodzić, to należy sprawdzić, czy cały złom został rozpuszczony. Jeśli złom nie rozpuścił się całkowicie, to należy otrzymany roztwór zdekantować, a następnie zlać do dużego pojemnika za pomocą syfonu, ale w taki sposób, aby osad nie przedostał się do zlanego roztworu. Do pozostałego osadu trzeba dodać trochę kwasu azotowego(V) (1 HNO_3 + 1 H_2O), a po chwili cały metal przejdzie do roztworu. Otrzymane roztwory łączymy po czym dolewamy wody destylowanej (3 objętości roztworu). Należy przez kilka godzin potrzymać roztwór i zobaczyć, czy wydzieli się jakikolwiek osad. Jeśli się wydzieli, to należy całość przefiltrować, a pozostały na bibule osad odstawić do dalszego przerobu. Kwas azotowy(V) jest stosunkowo drogi i dlatego proces rozpuszczania należy prowadzić etapami, aby go nie marnować. W tym celu, jeśli roztwarzany stop zniknie, dodajemy do roztworu niewielkie ilości stopu, tak aby po pewnym czasie zaobserwować pewną ilość nierozpuszczonego metalu, co będzie oznaczać, że cały kwas został zużyty.
- Nasze zadanie polega na utworzeniu związku srebra, który jest nierozpuszczalny i pozostawieniu jonów miedzi (oraz innych metali) w roztworze. W tym celu należy jeszcze raz rozcieńczyć roztwór wodą destylowaną (3 objętości), po czym dodajemy soli kuchennej (NaCl) lub kwasu solnego. Zaraz po dodaniu jednego z tych odczynników zacznie się wydzielać chlorek srebra w postaci białego serowatego osadu. Po zakończeniu procesu strącania, z powierzchni roztworu pobieramy kilka mililitrów roztworu za pomocą dużej strzykawki i przenosimy do próbówki, po czym dodajemy kwasu solnego i obserwujemy pod silnym światłem. Jeśli brak jest wydzielającego się osadu, to wówczas zasadniczy roztwór odstawiamy

na noc. Jeśli zaobserwujemy opadający osad chlorku srebra, to do roztworu podstawowego dodajemy większą ilością soli kuchennej lub kwasu solnego.

Po dekantacji, większą część roztworu zlewamy za pomocą syfonu. Następnie pozostałą część roztworu i osadu filtrujemy przy zastosowaniu podciśnienia, przy czym istotny jest wybór odpowiedniego sączka. Jeśli podciśnienie jest duże, a sączek nie jest odpowiednio dobrany, to może nastąpić jego pęknięcie. Po zakończeniu filtrowania usuwamy z sączka chlorek srebra za pomocą szklanej lub porcelanowej szpatuły, a następnie resztkę osadu spłukujemy do pojemnika z chlorkiem srebra. Zużytego sączka nie wyrzucamy, ale zachowujemy, aby ewentualnie odzyskać z niego inne metale szlachetne. Następnie przystępujemy do oceny, czy otrzymany chlorek srebra jest dostatecznie czysty. W tym celu bierzemy trochę chlorku srebra do próbówki i zalewamy go wodą amoniakalną. Potrząsamy próbówką w celu całkowitego rozpuszczenia AgCl. Jeśli roztwór jest czysty i nie pozostaje żaden osad, to oznacza, że strącony chlorek srebra jest właściwej jakości. Jeśli w próbówce pozostanie osad, to należy go odfiltrować, a następnie do osadu dodać wody destylowanej i zagotować. Jeśli osad zniknie, to oznacza, że oprócz srebra w osadzie znajduje się ołów. Jeśli mimo tego osad nie zniknie, to go odfiltrujemy i do osadu dodajemy stężonej zasady amonowej. Jeśli osad zabarwi się na czarno, to oznacza obecność chlorku rtęci.

– Otrzymany chlorek srebra możemy zredukować na kilka sposobów. Jednym z nich jest proces jednostopniowy, który wymaga dodania topnika oraz podgrzania wsadu. Po wysuszeniu chlorku srebra przygotowujemy topnik, który składa się z mieszaniny równych objętości suchego boraksu ($Na_2B_4O_7$), szkła niezawierającego ołowiu oraz sody (Na_2CO_3). Tak przygotowany topnik mieszamy z taką samą objętością chlorku srebra i umieszczamy w tyglu grafitowym lub kwarcowym, przy czym wsad nie może zająć więcej niż połowę objętości tygla. Tygiel wkładamy do pieca i ogrzewamy wolno, aż do stopienia się całości. Należy obserwować tygiel uważnie, ponieważ wydzielające się gazy mogą spowodować wyrzucenie części kąpieli z tygla. Po uspokojeniu się kąpieli dodajemy w kilku małych porcjach chlorku srebra i topnika, aż do wypełnienia tygla do 3/4 jego objętości. Otrzymany top wylewamy wówczas do formy żelaznej. Po wystudzeniu zawartość kruszymy najlepiej za pomocą małego młynka kulowego. Żużel powinien posiadać konsystencję szklistą o kolorze od brązu do zieleni. Jeśli żużel ma barwę szarą z drobnymi jasnymi wtrąceniami, to oznacza, że redukcja chlorku srebra nie przebiegła do końca. Jeśli mamy wątpliwości co do przebiegu naszej redukcji, należy kilka kawałków żużla pokruszyć, zmieszać z topnikiem, umieścić na płycie grafitowej i podgrzać za pomocą palnika w płomieniu redukcyjnym. Jeśli redukcja nie zaszła do końca, to pojawi się mała kropelka srebra. Ta metoda redukcji jest trudna do przeprowadzenia i dość niebezpieczna z uwagi na wydobywający się chlor z kąpieli. Otrzymane srebro za pomocą tej metody posiada zawsze wątpliwą czystość. Natomiast redukcja chlorku srebra za pomocą cynku jest łatwiejsza i uzyskuje się wysoki stopień odzysku. Przypuśćmy, że mamy chlorek srebra i za pomocą

gorącej wody przemywamy go dotąd, aż pozbędziemy się odcienia niebiesko-zielonkawego, który pojawia się wówczas, gdy oprócz srebra mamy chlorek ołowiu. Chlorek ten należy podsuszyć, ale niekoniecznie musimy usunąć całą wodę. Otrzymany chlorek rozkładamy na parownicy, tak aby jego grubość nie przekraczała 1 cm. Następnie parownicę umieszczamy na podgrzewaczu lub łaźni piaskowej. Warstwę chlorku srebra pokrywamy roztworem kwasu siarkowego(VI) ($1H_2SO_4 + 20H_2O$) i mieszamy za pomocą łyżki plastykowej, bardzo wolno podgrzewając. Do takiej mieszaniny dodajemy wiórów cynkowych lub pyłu cynkowego. Cynk rozpuszczając się w kwasie, wydziela wodór, a przy kontakcie z chlorkiem srebra następuje redukcja srebra:

$$2AgCl + H_2 = 2Ag + 2HCl \qquad (2.26)$$

W tym okresie konieczne jest nieustanne mieszanie, tak aby przyspieszyć proces wyrównywania się stężenia rozpuszczonej części AgCl. Jednocześnie zachodzi proces cementacji srebra:

$$2Ag^+ + Zn = Zn^{2+} + 2Ag \qquad (2.27)$$

Z chwilą rozpoczęcia się reakcji można przerwać podgrzewanie mieszaniny. W celu zapewnienia przebiegu procesu potrzebne jest 0,25–0,5 kg cynku, 0,5 kg skoncentrowanego kwasu siarkowego(VI), aby zredukować kilogram chlorku srebra. Na skutek zachodzenia reakcji z białego chlorku srebra otrzymujemy szary pył, który jest podobny do cementu i stąd pochodzi nazwa srebro cementacyjne. Aby stwierdzić, czy redukcja AgCl zaszła do końca, pobieramy próbkę srebra cementacyjnego i kładziemy ją na twardej powierzchni, a następnie pocieramy ją za pomocą innego kawałka twardego materiału, w wyniku czego już po chwili powinniśmy otrzymać jasno błyszczącą powierzchnię, która została pokryta roztartym srebrem. Jeśli redukcja AgCl zaszła do końca (brak białych cząsteczek AgCl), to roztwór zlewamy, a widoczne cząstki nieprzereagowanego cynku usuwamy. Następnym zadaniem będzie usunięcie pozostałości cynku. Aby tego dokonać, zalewamy srebro cementacyjne roztworem kwasu solnego ($1HCl + 20H_2O$) i mieszamy. Następnie zawiesinę pozostawiamy w spokoju i po sedymentacji srebra, obserwujemy powierzchnię, na której pojawią się pęcherzyki, co oznacza, że w osadzie jest jeszcze trochę cynku:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2 \qquad (2.28)$$

Jeśli na powierzchni nie pojawią się żadne pęcherzyki, będzie to oznaczać, że cały cynk został usunięty i można przystąpić do następnego etapu.

Proces cementacji srebra można przeprowadzić za pomocą żelaza. Jako źródło żelaza mogą posłużyć gwoździe lub podkładki. Jeśli przerabiamy małą ilość chlorku srebra, to proces może wyglądać następująco. Rozłożyć warstwę AgCl na szerokim stalowym naczyniu, które umieszczamy na urządzeniu wykonującym

wolne kołysanie. Powierzchnia naczynia służy jako reduktor w przypadku AgCl. Naczynia tego możemy używać wiele razy, aż do momentu, kiedy jego ścianka stanie się zbyt cienka. Żelazo wolniej redukuje chlorek srebra, ale jest tańsze od cynku, przy czym otrzymany roztwór siarczanu(VI) żelaza(II) można zagęścić i wydzielić kryształy $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, które mogą nam służyć do strącania złota z roztworów. Oczywiście, srebro może być wytrącane również przez inne metale (Cu, Al).

- Otrzymane srebro cementacyjne należy przemyć dużą ilością gorącej wody, a następnie wysuszyć i stopić. Po stopieniu srebra odlewamy go do żelaznej formy.
- Inna metoda redukcji srebra z chlorku srebra polega na zmieszaniu go z sodą (Na_2CO_3), węglem drzewnym (C) oraz boraksem ($Na_2B_4O_7$). Mieszaninę topimy, a następnie otrzymane srebro odlewamy w formie anod, które służą do elektrolitycznej rafinacji srebra. Srebro oczyszczone elektrolitycznie jest następnie przetapiane z niewielkim dodatkiem boraksu i odlewane w postaci wlewka lub granulowane. Srebro granulowane jest najchętniej kupowane przez jubilerów.
- Chlorek srebra można także rozpuścić w rozcieńczonym roztworze cyjanku sodu lub cyjanku potasu (KCN, NaCN):

$$KCN + AgCl = KCl + AgCN \qquad (2.29)$$

Rozpuszczone srebro wydzielamy cicktrolitycznie na katodzie, która może być wykonana z czystego srebra lub stali kwasoodpornej.

Aby ustrzec się przed przykrą niespodzianką, należy zawsze sprawdzić każdą technologię w bardzo małej skali, celem zebrania niezbędnych doświadczeń, zanim przystąpimy do operacji na większą skalę.

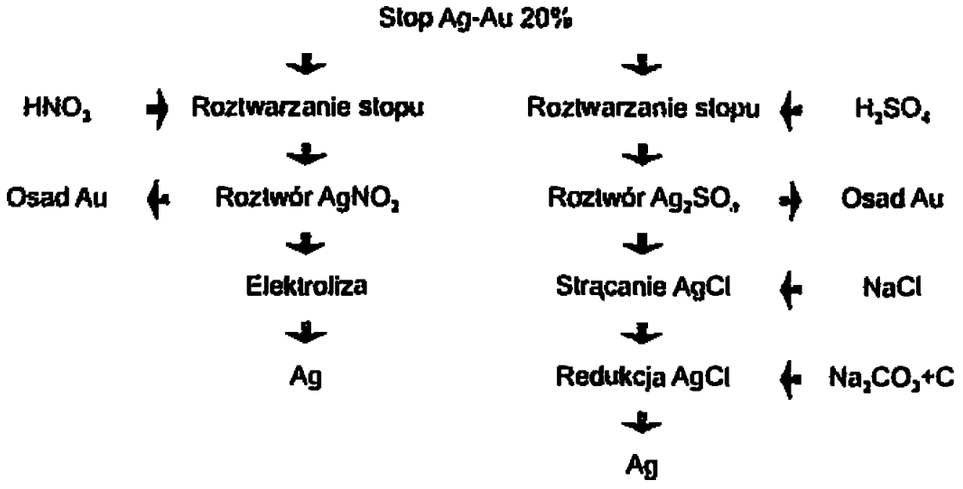
2.6.1. Odzysk srebra ze stopu Ag-Au

Rysunek 2.9 pokazuje schemat metody przerobu stopu Ag-Au o zawartości do 20% Au, który można przeprowadzić na dwa sposoby. Pierwszy sposób polega na tym, że rozdrobniony stop rozpuszczamy w gorącym roztworze kwasu azotowego(V) ($1HNO_3 + 1H_2O$). Zlewamy roztwór do innego naczynia, natomiast osad filtrujemy. Roztwór po filtrowaniu rozcieńczamy wodą do trzech objętości początkowych. Otrzymany osad jest złotem, które możemy przetopić lub jeśli nie jest dostatecznie czyste, poddać procesowi rafinacji.

Po korekcie pH roztworu za pomocą kwasu azotowego, uzyskujemy srebro w procesie elektrolizy. Otrzymane srebro nie jest zbyt czyste i dlatego rafinujemy go elektrolitycznie, przy czym katoda z poprzedniej operacji staje się anodą w procesie elektrorafinacji. Alternatywą dla tego sposobu byłoby strącenie AgCl przez dodanie NaCl, a następnie rozpuszczenie otrzymanego chlorku srebra w wodzie amoniakalnej (NH_4OH), po czym ponowne strącenie AgCl przez dodanie kwasu azotowego(V). Oczyszczony w ten sposób chlorek srebra można już zredukować do czystego srebra.

Drugi sposób polega na tym, że rozdrobniony stop rozpuszczamy w gorącym kwasie siarkowym(VI) ($1H_2SO_4 + 1H_2O$), a następnie roztwór rozcieńczamy, dolewając

dwie części wody destylowanej i filtrujemy. Uzyskany osad jest złotem, które podlega rafinacji. Natomiast roztwór Ag_2SO_4 zadajemy chlorkiem sodu (NaCl) lub kwasem solnym (HCl) i wytrącamy chlorek srebra (AgCl), który redukujemy do srebra. Jeśli chlorek srebra nie jest dostatecznie czysty, to rozpuszczamy go w wodzie amoniakalnej, po czym ponownie strącamy za pomocą NaCl. I dopiero oczyszczony chlorek srebra poddajemy redukcji.

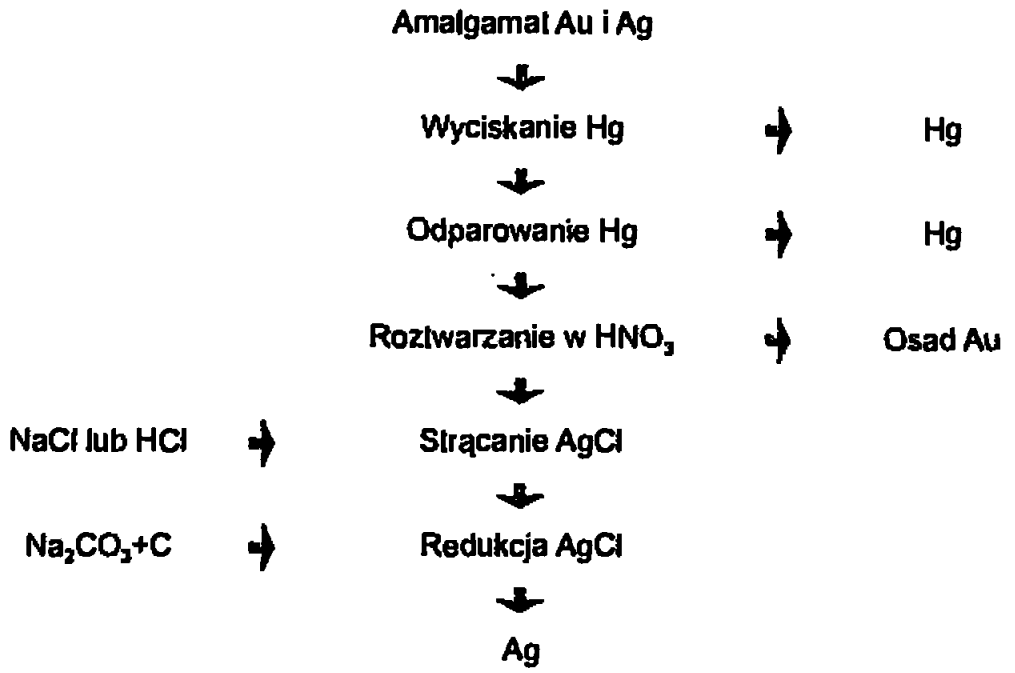


Rys. 2.9. Przerób złomu stopów Ag-Au o małej zawartości złota

2.6.2. Odzysk srebra z amalgamatów

Amalgamaty powstają w wyniku ekstrakcji srebra i złota za pomocą rtęci z różnych materiałów. Rysunek 2.10 ilustruje schemat procesu odzysku srebra i złota z amalgamatu tych metali.

- W pierwszym etapie ściskamy mieszaninę, tak aby możliwie najwięcej rtęci z rozpuszczonymi w niej metalami zostało odzyskane. Jeśli rtęć przefiltrujemy przez odpowiednią tkaninę lub odpowiednio spreparowaną irchę, to wówczas odseparujemy mieszaninę rtęci oraz związków międzymetalicznych srebra i złota od reszty rtęci.
- W następnym etapie otrzymaną mieszaninę wkładamy do retorty z układem kondensacyjnym i odpędzamy rtęć, a pozostałość rozpuszczamy w kwasie azotowym(V) ($1HNO_3 + 3H_2O$). Otrzymany roztwór filtrujemy i zadajemy go kwasem solnym lub solą kuchenną. W wyniku tej operacji strącamy chlorek srebra zanieczyszczony niewielką ilością chlorku rtęci, ołowiu i innych domieszek. Otrzymany chlorek srebra płuczemy dużą ilością gorącej wody, dzięki czemu większość chlorku rtęci ($HgCl_2$) i chlorku ołowiu ($PbCl_2$) zostanie usunięta. Chlorek srebra możemy następnie zredukować. Pozostały osad jest złotem z domieszkami, które usuwamy w procesie rafinacji.



Rys. 2.10. Schemat przerobu mieszaniny Au-Ag-Hg

2.6.3. Odzysk srebra ze złomu, którego powierzchnia pokryta jest srebrem

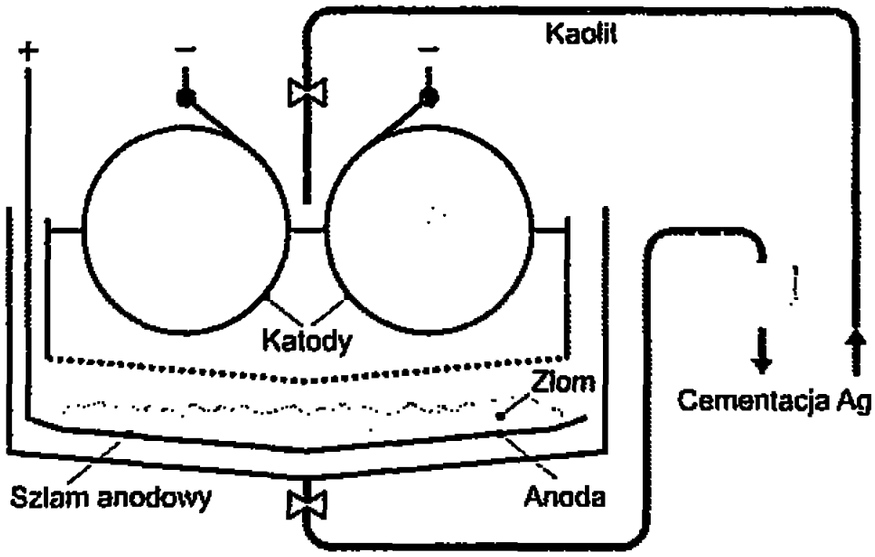
W przemyśle jubilerskim i elektronicznym pokrywa się powierzchnie innych metali i stopów srebrem, które można odzyskać po okresie użytkowania posrebrzonego przedmiotu. Najczęściej srebrzonym stopem jest tzw. srebro niemieckie (stop Cu-Ni-Zn), natomiast w przemyśle elektrotechnicznym srebrzone stopy pochodzą z układów Cu-Fe, Fe-Ni-Co oraz Cu-Zn. Styki w przypadku niewielkich prądów wykonuje się z miedzi oraz takich stopów jak: Cu-Sn, Cu-Be, Cu-Zn, Cu-Ni-Zn oraz Cu-Ni-Sn pokrytych warstwą srebra. Najbardziej ekonomiczną metodą odzysku srebra ze złomów tych materiałów jest ich przetop w hutach miedzi, ponieważ srebro podąża za miedzią i jest odzyskiwane w formie szlamów anodowych podczas rafinacji elektrolitycznej miedzi. Natomiast ługowanie srebra z tych materiałów za pomocą kwasów sprawia kłopoty, ponieważ oprócz srebra rozpuszczają się także inne metale bazowe zawarte w stopie.

Inna metoda odzysku srebra z posrebrzonych powierzchni lub stopów srebra polega na ich anodowym roztwarzaniu w elektrolizerach o specjalnej konstrukcji. Rysunek 2.11 przedstawia elektrolizer Dietzela do anodowego rozpuszczania złomów srebronośnych.

Elektrolit stanowi azotan(V) miedzi(II) ($Cu(NO_3)_2$) z niewielkim dodatkiem kwasu azotowego(V) (HNO_3), przy czym przestrzeń anodowa jest oddzielona od przestrzeni katodowej diafragmą tekstylną. Anolit jest w sposób ciągły wypierany z przestrzeni anodowej przez świeżo dodawany elektrolit do przestrzeni katodowej. Katolit po

opuszczeniu elektrolizera jest zadawany proszkiem miedziowym, w wyniku czego następuje proces cementacji:

$$2Ag^{+} + Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag \tag{2.30}$$



Rys. 2.11. Schemat elektrolizera Dietzela

Elektrolit po usunięciu srebra podawany jest do przestrzeni katodowej, gdzie miedź osadza się na wirujących katodach, z których jest okresowo usuwana. Osadzona miedź zawiera niewielkie ilości srebra (rzędu kilku ppm).

2.7. Odzysk srebra ze szlamów pochodzących z elektrorafinacji miedzi

Metale szlachetne (Ag, Au, platynowce) zawarte w koncentratach miedzi, kumulują się w głównych metalonośnych produktach poszczególnych etapów procesu ogniowego. Zawarte w szlamie anodowym pierwiastki występują w formie metalicznej lub związków chemicznych, które tworzą się w procesie ogniowym lub podczas elektrolitycznej rafinacji w elektrolicie. Są to bardzo różnorodne związki, przy czym ich ilość może dochodzić do kilkudziesięciu procent [20].

Dla przykładu niektóre z tych pierwiastków występują jako:

Au, Pt i platynowce – zdyspergowany metal;

S, Se, Te – selenki, siarczki i tellurki: Ag_2Se, $AgCuSe$, Ag_2Te_4, Cu_2Se, Cu_2S;

Pb, Sn – siarczany: $PbSO_4$, $Sn(OH)_2SO_4$.

2.7.1. Przygotowanie szlamu anodowego do przerobu

Podstawowym surowcem do produkcji srebra w Polsce są szlamy anodowe otrzymywane w procesie elektrolitycznej rafinacji miedzi. Ilość szlamów, którą otrzymuje się podczas tego procesu w KGHM Polska Miedź S.A. wynosi około 2600 Mg/rok, przy czym skład tych szlamów zależy od tego, z jakiej kopalni pochodzą koncentraty, z których wyprodukowano miedź. Tabela 2.7 podaje średnie składy chemiczne szlamów otrzymywanych w HM „Głogów", przy czym są to szlamy, z których usunięto miedź (odmiedziowane).

Tabela 2.7

Przykładowy skład chemiczny (% mas.) szlamów anodowych po usunięciu miedzi (szlamy odmiedziowane)

Ag	Pb	Cu	Se	S	Cl	Au	Ni	Sb	As	Bi	Al	Te	H_2O
37	31	1.7	2,0	7,5	0,4	0.02	0,02	2,6	0,75	0,2	0,15	0,008	11,5

Surowy szlam anodowy zawiera 5–20% Cu, co komplikuje jego przeróbkę i powoduje obniżenie stopnia odzysku metali szlachetnych. Z tych względów zasadniczą operacją przygotowującą szlam anodowy do dalszego przerobu jest usunięcie z niego większości miedzi (odmiedziowanie).

Miedź ze szlamu anodowego jest zazwyczaj usuwana przez jego ługowanie za pomocą roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 10–15% w temperaturze 60–95 °C, przy czym roztwór ługujący jest natleniany. Metoda ta może być stosowana przy małej zawartości selenu. Proces sprowadza się do przepuszczania sprężonego powietrza przez zawiesinę szlamów w roztworze kwasu siarkowego(VI).

$$Cu + H_2SO_4 + 0{,}5O_2 = CuSO_4 + H_2O \qquad (2.31)$$

Instalacja do usuwania miedzi ze szlamu anodowego składa się ze zbiorników szlamu, ługownika o działaniu ciągłym z napowietrzaniem zawiesiny za pomocą dysz powietrznych, zbiornika dekantacyjnego, zbiorników roztworów technologicznych oraz filtrów. Ługowanie szlamu anodowego prowadzi się za pomocą oczyszczonego elektrolitu pochodzącego z elektrorafinacji miedzi. Po zakończeniu ługowania zawiesina kierowana jest do zbiornika dekantacyjnego, skąd po przemyciu zdekantowanego szlamu jest on kierowany na prasy celem odwodnienia. Po ługowaniu elektrolit przesyłany jest do oczyszczania. Srebro w bardzo małym stopniu przechodzi do roztworu. Oprócz szlamów, materiałem wsadowym są także zawroty własne, takie jak:

- szlamy z mokrego odpylania gazów,
- pyły z filtra workowego,
- srebro cementacyjne z procesu oczyszczania elektrolitu srebrowego,
- srebro cementacyjne z procesu otrzymywania złota,
- żużel z procesu konwertorowania srebra,
- inne materiały.

Średni skład chemiczny materiałów zawracanych zawiera tabela 2.8.

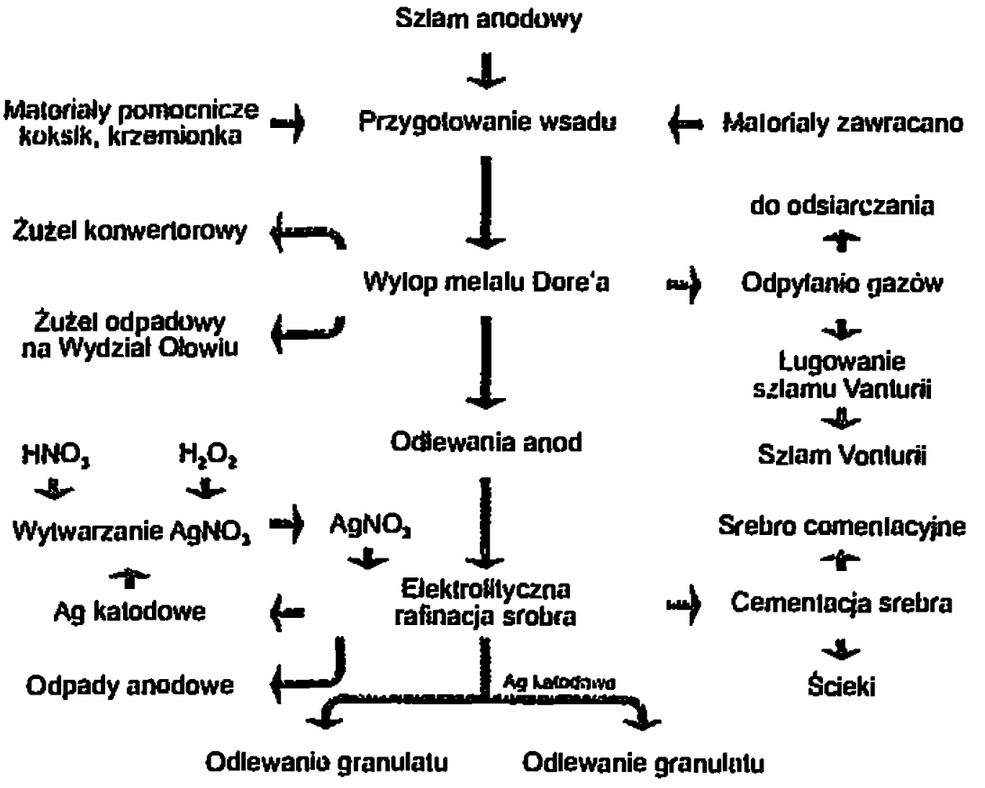
Tabela 2.8

Przykładowy skład chemiczny (% mas.) zawracanych materiałów w produkcji srebra HM „Głogów"

Materiał	Ag	Pb	Se	Al	As	Bi	Cl	Ni	S	Sb	SiO_2	Te	Cu
Żużel konwertorowy	6,20	49,2	2,0	0,48	0,67	7,0	0,09	0,02	0,07	2,21	4,28	0,74	9,31
Szlam z odpyl. mokrego	6,63	50,3	19,7	0,07	2,1	0,9	0,22	0,01	3,78	2,64	0,19	0,25	–
Srebro cement.	98,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2,1

Wszystkie surowce oprócz materiałów innych przerabia się na bieżąco (nie powstają zapasy). Natomiast takie materiały jak stara wymurówka z pieca Kaldo są dodawane do wsadu w małych ilościach, tak aby ich nadmiar nie zakłócił przebiegu procesu.

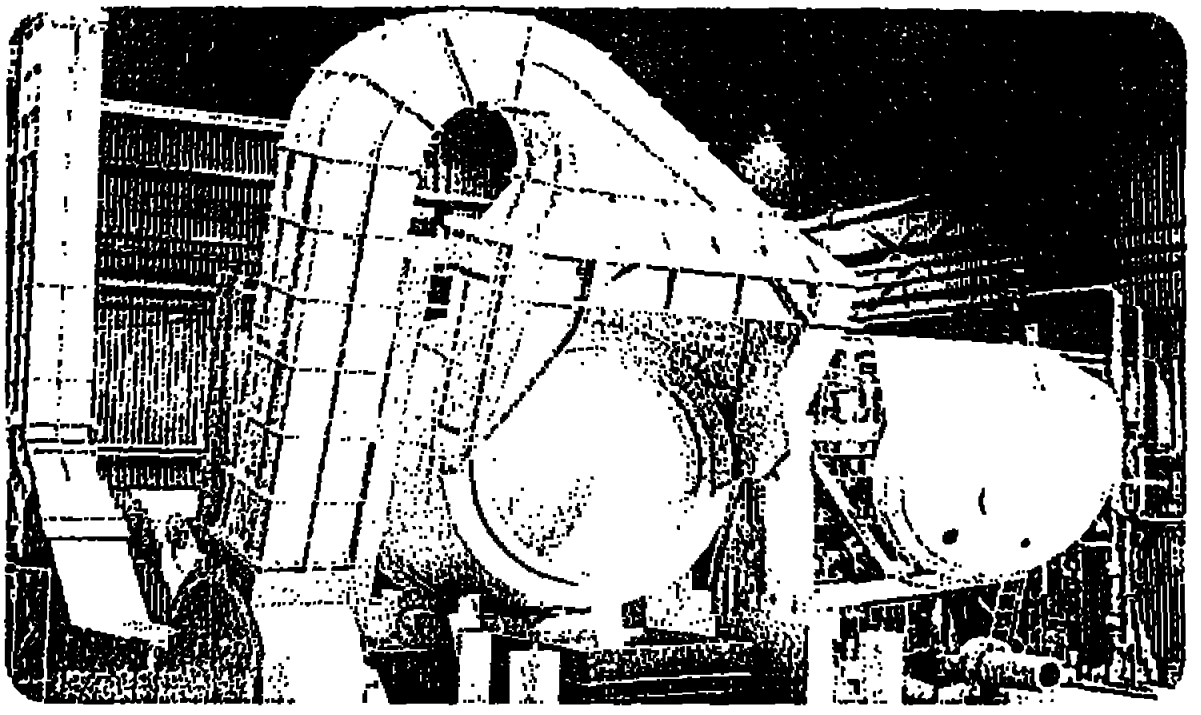
Materiały pomocnicze takie jak koksik i krzemionka muszą posiadać odpowiednią wilgotność (< 0,2%) i granulację poniżej 50 mm. Dlatego przed załadowaniem wsadu, materiały te są suszone w suszarni. Schemat technologii przeróbki szlamów anodowych ilustruje rysunek 2.12.



Rys. 2.12. Uproszczony schemat procesu otrzymywania srebra ze szlamów anodowych w HM „Głogów"

2.7.2. Wytop metalu Dore'a w piecu Kaldo

Proces wytopu metalu Dore'a prowadzi się w piecu Kaldo (rys. 2.13) o pojemności 2 m^3. Wprowadzenie tego pieca do procesu produkcji srebra było istotnym czynnikiem postępu technologicznego, przy czym uzyskano przy okazji znaczącą poprawę warunków pracy i ochrony środowiska [18].



Rys. 2.13. Widok pieca Kaldo

Piec jest opalany olejem zmieszanym z tlenem, przy czym mieszanka ta jest podawana przy pomocy lancy palnikowej. Oprócz lancy palnikowej, piec jest wyposażony w lancę do wdmuchiwania powietrza podczas konwertorowania oraz lancę do podawania materiałów uzupełniających (piasek kwarcowy, koks). Proces trwa 14–16 godzin i w wyniku otrzymuje się około 5 Mg srebra. Procesy zachodzące w piecu Kaldo można podzielić na następujące etapy:

- Ładowanie wsadu do pieca polega na załadunku około 2,5 ton żużla konwertorowego z poprzednio ukończonego procesu, około 10–11 Mg wysuszonego szlamu anodowego i szlamu z odpylni mokrej oraz 250–300 kg piasku kwarcytowego. Po załadowaniu porcji wsadu, piec jest następnie podgrzewany przez około 10 minut. Temperatura pieca w czasie załadunku nie spada poniżej 850 ^{o}C, przy czym piec jest obracany wokół własnej osi z prędkością 3 obr/min. Łączny czas załadunku trwa około 1,5 godziny.
- Topienie wsadu odbywa się w temperaturze około 1150 ^{o}C. W tym okresie następuje rozkład siarczanu(VI) miedzi(II) oraz rozpoczyna się rozkład siarczanu(VI) ołowiu i chlorku srebra zgodnie z reakcjami:

$$CuSO_4 = CuO + SO_2 + 0{,}5O_2 \tag{2.32}$$

$$PbSO_4 = PbO + SO_2 + 0{,}5O_2 \quad (2.33)$$

$$AgCl = Ag + 0{,}5Cl_2 \quad (2.34)$$

Powstały PbO przechodzi do żużla, przy czym w tym okresie dodaje się małe ilości koksiku (dwie porcje po 10–15 kg), aby zapobiec tworzeniu się selenku ołowiu (PbSe), który jest gazem w temperaturze procesu. Czas topienia wsadu wynosi 2–3 godziny, a piec obraca się z prędkością 4 obr/min.

– Następnym etapem jest redukcja, która ma na celu obniżenie zawartości srebra w żużlu. Przy okazji następuje także częściowa redukcja tlenku miedzi(I) oraz tlenku selenu(IV) i ołowiu.

$$2Cu_2O + C = 4Cu + CO_2 \quad (2.35)$$

$$2PbO + C = 2Pb + CO_2 \quad (2.36)$$

$$SeO_2 + C = Se + CO_2 \quad (2.37)$$

Reduktorem jest koksik podawany porcjami (40–50 kg), przy czym ilość porcji waha się od 2 do 5. Podczas procesu redukcji następuje dalszy rozkład chlorku srebra:

$$2AgCl + Pb = 2Ag + PbCl_2 \quad (2.38)$$

Proces redukcji uważa się za zakończony wówczas, gdy zawartość srebra w żużlu spadnie poniżej 0,4%. Po redukcji, żużel zlewany jest do kadzi. W końcowej fazie tej operacji temperatura w piecu wynosi około 1000 °C, a piec wykonuje cztery obroty na minutę. Czas trwania tej operacji wynosi około 3 godzin. Żużel jest materiałem odpadowym procesu otrzymywania srebra, który jednak ze względu na dużą zawartość ołowiu jest surowcem w procesie otrzymywania tego metalu. Natomiast srebro surowe poddawane jest procesom rafinacyjnym.

Skład żużla jest następujący: Ag – 0,20%; Pb – 58,95%; Sb – 4,77%; Cu – 1,17%; As – 1,24%; SiO_2 – 9,25%. Ze względu na dużą zawartość ołowiu jest on kierowany na wydział produkujący ołów.

– Po usunięciu żużla z pieca, rozpoczyna się proces konwertorowania, który ma na celu usunięcia ze srebra surowego: miedzi, ołowiu i selenu zgodnie z reakcjami:

$$[Sc]_{Ag} + 2[O]_{Ag} = SeO_2 \quad (2.39)$$

$$2[Cu]_{Ag} + [O]_{Ag} = Cu_2O \quad (2.40)$$

$$[Pb]_{Ag} + [O]_{Ag} = PbO \quad (2.41)$$

Do stopu wdmuchiwane jest powietrze w ilości około 400 Nm^3/h oraz dodawany jest piasek kwarcytowy w ilości 80–100 kg. Tlen zawarty w powietrzu rozpuszcza

się w stopie, po czym reaguje z domieszkami zgodnie z reakcjami (2.39)–(2.41). Dodany piasek kwarcowy łączy się z powstałymi tlenkami domieszek tworząc żużel. Prędkość obrotowa pieca wynosi w tym czasie 12–15 obr/min. Żużel jest zlewany do kadzi i zawracany do procesu w następnej szarży z uwagi na dużą zawartość srebra. Tlenek selenu(IV) wyprowadzany jest z gazami procesowymi. Czas trwania operacji konwertorowania wynosi 5–6 godzin.

– Po ściągnięciu żużla konwertorowego zaczyna się proces rafinacji srebra, który ma na celu obniżenie stężeń takich domieszek srebra jak: miedzi < 0,8%; ołowiu, selenu < 0,02% i telluru. Proces ten prowadzi się, wdmuchując za pomocą lancy powietrze do kąpieli z niewielkim dodatkiem piasku kwarcytowego. Stężenia miedzi, ołowiu w rafinowanym srebrze można obliczyć z warunków równowagi reakcji:

$$[Pb]_{Ag} + [O]_{Ag} = (PbO)_{żużel} \tag{2.42}$$

Podział ołowiu pomiędzy żużlem i rafinowanym srebrem określa współczynnik podziału domieszki $L_{Pb}^{żużel/Ag}$. Wielkość tę definiuje się zależnością:

$$L_{Pb}^{żużel/Ag} = \frac{(\%Pb)_{żużel}}{[\%Pb]_{Ag}} \tag{2.43}$$

Aby określić, co wpływa na wartość współczynnika podziału ołowiu pomiędzy żużel i srebro rozpatrzmy stałą równowagi reakcji (2.42):

$$K = \frac{a_{PbO}}{a_{Pb}a_O} = \frac{x_{PbO}\gamma_{PbO}}{x_{Pb}\gamma_{Pb}a_O} \tag{2.44}$$

Z powyższego równania określimy stosunek stężenia ołowiu w żużlu do stężenia Pb w srebrze:

$$\frac{x_{PbO}}{x_{Pb}} = \frac{K\gamma_{Pb}}{\gamma_{PbO}} a_O \tag{2.45}$$

Lewą stronę równania (2.45) możemy przekształcić w następujący sposób:

$$\frac{x_{PbO}}{x_{Pb}} = \frac{\dfrac{n_{PbO}}{(\sum n_i)_{żużel}}}{\dfrac{n_{Pb}}{[\sum n_i]_{Ag}}} = \frac{[\sum n_i]_{Ag}}{(\sum n_i)_{żużel}} \frac{(n_{Pb})_{żużel}}{[n_{Pb}]_{Ag}} =$$

(2.46)

$$= \frac{[\sum n_i]_{Ag}}{(\sum n_i)_{żużel}} \frac{\dfrac{(\%Pb)_{żużel}}{M_{Pb}}}{\dfrac{[\%Pb]_{Ag}}{M_{Pb}}} = \frac{[\sum n_i]_{Ag}}{(\sum n_i)_{żużel}} \frac{(\%Pb)_{żużel}}{[\%Pb]_{Ag}}$$

Łącząc równanie (2.45) z równaniem (2.46) otrzymamy związek:

$$L_{Pb}^{\text{żużel}/Ag} = \frac{K\gamma_{Pb}\left(\sum n_i\right)_{\text{żużel}}}{\gamma_{PbO}\left[\sum n_i\right]_{Ag}} a_O \qquad (2.47)$$

gdzie:

$[\Sigma n_i]_{Ag}$ – suma moli składników w 100 g rafinowanego srebra,
$(\Sigma n_i)_{\text{żużel}}$ – suma moli składników w 100 g żużla,
γ_{Pb} – współczynnik aktywności ołowiu w rafinowanym srebrze,
K – stała równowagi reakcji (2.42),
γ_{PbO} – współczynnik aktywności PbO w żużlu,
a_O – aktywność tlenu w rafinowanym srebrze.

Im wyższa jest wartość współczynnika $L_{Pb}^{\text{żużel}/Ag}$, tym więcej ołowiu przejdzie ze srebra do żużla. Możemy zwiększyć wartość współczynnika podziału ołowiu przez:

- obniżenie wartości γ_{PbO}, dobierając odpowiedni skład żużla,
- powiększenie aktywności tlenu w srebrze a_O w wyniku jego natlenienia ($0{,}5O_2 = [O]_{Ag}$).

Po zlaniu żużla podaje się węgiel drzewny w ilości 20–40 kg celem usunięcia tlenu rozpuszczonego w srebrze. Temperatura kąpieli w tym okresie wynosi około 1200 °C.

Po usunięciu tlenu ze srebra następuje odlewanie anod przeznaczonych do następnego procesu, jakim jest elektrorafinacji srebra.

Metal Dore'a z pieca Kaldo jest za pomocą kadzi przenoszony do pieca indukcyjnego o pojemności 4 Mg i mocy 350 kWh. Przed wianiem do pieca metalu Dore'a, ładuje się złom anodowy, po czym temperaturę pieca podnosi się do około 500 °C. Następnie wlewa się do pieca ciekły metal Dore'a i podnosi temperaturę do około 1200 °C. Do pieca dodaje się węgiel drzewny w ilości 25–30 kg i miesza się metal celem dalszego usunięcia tlenu ze srebra:

$$[O]_{Ag} + C = CO \qquad (2.48)$$

Po osiągnięciu temperatury metalu 1200 °C i wygrzaniu form żeliwnych, rozpoczyna się proces odlewania anod. Po odlaniu anod włącza się układ chłodzenia wodnego form i anod. Waga anody wynosi 10–11 kg, a ich skład chemiczny podaje tabela 2.9.

Tabela 2.9

Przykładowy skład chemiczny (% mas.) anod

Ag	Cu	Au	Te	Bi	Se	Pb
99,2	0,68	0,055	0,016	0,01	0,007	<0,001

Odlane anody są przesyłane na wydział elektrorafinacji celem przeprowadzenia rafinacji elektrolitycznej srebra.

2.8. Inne metody wstępnej przeróbki szlamów anodowych pochodzących z elektrorafinacji miedzi

Metoda przerobu szlamów anodowych zależy od ich składu chemicznego. Stąd w praktyce przemysłowej stosowanych jest wiele różnych technologii przygotowania i przetwarzania tych szlamów.

2.8.1. Prażenie utleniające szlamów anodowych w temperaturze 300–400 °C

Prażenie prowadzi się w piecu obrotowym w temperaturze 300–400 °C przy ciągłym przedmuchu powietrza. W tych warunkach miedź metaliczna utlenia się bardzo łatwo.

Selenki i tellurki miedzi i srebra na skutek utlenienia przechodzą w seleniany i tellurany miedzi i srebra:

$$Cu + 0{,}5O_2 = CuO \tag{2.49}$$

$$Ag_2Sc + 1{,}5O_2 = Ag_2SeO_3 \tag{2.50}$$

$$Cu_2Se + 2O_2 = CuSeO_3 + CuO \tag{2.51}$$

$$Ag_2Te_4 + 4{,}5O_2 = Ag_2TeO_3 + 3TeO_2 \tag{2.52}$$

Tylko nieznaczne ilości SeO_2 są odpędzane z gazami procesowymi. Otrzymany produkt traktuje się rozcieńczonym roztworem NaOH, w wyniku czego do roztworu przechodzi głównie selen:

$$Ag_2SeO_3 + 2NaOH = Na_2SeO_3 + Ag_2O + H_2O \tag{2.53}$$

$$CuSeO_3 + 2NaOH = Na_2SeO_3 + Cu(OH)_2 \tag{2.54}$$

Pozostały osad traktuje się następnie rozcieńczonym roztworem kwasu siarkowego(VI), który rozpuszcza tellur, a także trochę srebra:

$$Ag_2TeO_3 + 3H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + Te(SO_4)_2 + 3H_2O \tag{2.55}$$

W efekcie tych operacji 75–90% selenu i telluru zostaje przeprowadzone do roztworu.

2.8.2. Prażenie utleniające szlamów anodowych w temperaturze 600–800 °C

W tym przypadku, szlamy miesza się z lepiszczem oraz CuO i Fe_2O_3, które posiadają właściwości katalityczne w procesie utleniania. W wyniku prażenia utleniającego zachodzą reakcje, dzięki którym odpędza się selen:

$$Ag_2Se + O_2 = 2Ag + SeO_2 \quad (2.56)$$

$$CuAgSe + 1,5O_2 = Ag + CuO + SeO_2 \quad (2.57)$$

$$Cu_2Se + 2O_2 = 2CuO + SeO_2 \quad (2.58)$$

Utworzony tlenek selenu(IV) posiada dużą prężność (10 atm. w 400 °C) i dlatego około 98% selenu jest przeprowadzane do pyłów. W procesie prażenia utleniającego powstają tellurany srebra i miedzi, które jednak pozostają w szlamach:

$$2Ag_2Te + 3O_2 = 2Ag_2TeO_3 \quad (2.59)$$

$$Cu_2Te + 2O_2 = CuTeO_3 + CuO \quad (2.60)$$

Utlenianiu podlega także siarczek miedzi(I):

$$Cu_2S + 2O_2 + 2CuO + SO_2 \quad (2.61)$$

$$2Cu_2S + 5O_2 = 2CuSO_4 + 2CuO \quad (2.62)$$

Powstały produkt jest następnie ługowany za pomocą rozcieńczonego kwasu siarkowego(VI), w wyniku czego do roztworu przechodzi miedź i tellur oraz niewielkie ilości srebra.

2.8.3. Prażenie utleniające szlamów anodowych z sodą (Na_2CO_3)

Mieszanina szlamów anodowych z sodą (czasem zamiast sody stosuje się NaOH lub $NaNO_3$) jest granulowana, a następnie prażona w powietrzu w temperaturze 400 °C. W wyniku procesu utleniającego powstają seleniany(IV) i tellurany(IV) sodu:

$$Ag_2Se + Na_2CO_3 + O_2 = Na_2SeO_3 + 2Ag + CO_2 \quad (2.63)$$

$$Ag_2Se + Na_2CO_3 + 1,5O_2 = Na_2SeO_4 + 2Ag + CO_2 \quad (2.64)$$

$$Ag_2Te + Na_2CO_3 + O_2 = Na_2TeO_3 + 2Ag + CO_2 \quad (2.65)$$

Utworzone związki selenu i telluru są rozpuszczalne w wodzie. Z powstałego roztworu tellur jest strącany w wyniku reakcji:

$$Na_2TeO_3 + 2HCl = 2NaCl + TeO_2 + H_2O \quad (2.66)$$

Aby wytrącić selen, musimy go zredukować (Se(VI) → Se(IV)) za pomocą $FeSO_4$ w obecności HCl:

$$Na_2SeO_4 + 2HCl + 3FeSO_4 = Na_2SeO_3 + Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_2 + H_2O \quad (2.67)$$

Miedź jest także utleniana i dlatego łatwo rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie siarkowym(VI). Powstały roztwór zawiera także niewielkie ilości srebra (Ag_2SO_4).

2.8.4. Prażenie nasiarczające szlamów anodowych

Wysuszony szlam jest mieszany ze stężonym kwasem siarkowym(VI), a następnie jest ogrzewany w atmosferze powietrza, najpierw w temperaturze 300 °C, a następnie w 400–500 °C. W wyniku zastosowania takiej procedury następuje nasiarczanie i utlenianie szlamów. Większość selenu sublimuje w formie SeO_2. Natomiast miedź, srebro i nikiel tworzy związki rozpuszczalne w gorącej wodzie. Tlenek telluru(IV) jest nierozpuszczalny i podczas ługowania gorącą wodą przechodzi do osadu. Reakcje zachodzące podczas tego prażenia są następujące:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O \quad (2.68)$$

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O \quad (2.69)$$

$$Ag_2Se + 4H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SeO_2 + 3SO_2 + 4H_2O \quad (2.70)$$

$$2Ag_2Te + 9H_2SO_4 = 2Ag_2SO_4 + 2TeO_2 \cdot SO_3 + 6SO_2 + 9H_2O \quad (2.71)$$

2.8.5. Hydrometalurgiczna metoda przeróbki szlamów anodowych

Szlam anodowy może być ługowany za pomocą kwasu solnego z dodatkiem chloru (HCl + Cl_2). Złoto (Au), platyna (Pt), selen (Se) oraz tellur (Te) przechodzą do roztworu, z którego mogą zostać usunięte. Natomiast do osadu przechodzi chlorek srebra (AgCl), krzemionka (SiO_2) oraz chlorek ołowiu ($PgCl_2$).Coraz częściej szlamy anodowe są ługowane w procesach ciśnieniowych w temperaturze 160–180 °C, po uprzednim usunięciu miedzi (odmiedziowaniu) lub prażeniu. Jeśli zastosujemy NaOH (10–40%), to selen i tellur przechodzą do roztworu, podczas gdy srebro i większa część miedzi pozostanie w szlamie.

Natomiast jeśli do ługowania zastosujemy roztwór kwasu siarkowego(VI) w obecności powietrza, to selen, tellur, srebro i miedź przejdą do roztworu. Przy zastosowaniu

tego sposobu przerobu szlamów może pojawić się poważny problem w przypadku, gdy selen i tellur przejdzie na szósty stopień utlenienia. Seleniany(VI) i tellurany(VI) jest niezwykle trudno zredukować do selenu i telluru. Procesy ciśnieniowe zapewniają selektywne ługowanie oraz minimalizację czasu procesu.

2.8.6. Przerób szlamów anodowych z udziałem stopionych soli

Rozdrobniony szlam anodowy stapiany jest z sodą (Na_2CO_3) i azotanem(V) sodu ($NaNO_3$). Następnie otrzymany spiek poddaje się procesowi ługowania za pomocą wody. Roztwór przerabia się metodami hydrometalurgicznymi.

2.9. Proces odzysku srebra z ołowiu

Metale szlachetne (Ag, Au) obecne w małych ilościach w rudach cynkowo-ołowianych przechodzą do ołowiu niemal w całości podczas procesu jego otrzymywania. Dlatego jednym z etapów procesu otrzymywania czystego ołowiu jest usuwanie srebra. Proces usuwania srebra z ołowiu prowadzi się wówczas, kiedy inne domieszki zostały uprzednio usunięte. Głównymi domieszkami ołowiu w tym okresie są: srebro, złoto i bizmut, które są metalami bardziej szlachetnymi od ołowiu i nie mogą być usunięte przez selektywne utlenianie. Proces usuwania srebra polega na dodaniu do ciekłego ołowiu cynku, który ze srebrem tworzy związki międzymetaliczne. Związki te, z uwagi na mniejszy ciężar właściwy i wyższą temperaturę topienia aniżeli ołów, gromadzą się na jego powierzchni w postaci tak zwanej piany srebrowej. Proces odzysku srebra z ołowiu nosi nazwę procesu Parkesa. Rysunek 2.14 schematycznie ilustruje taki proces. Usuwanie srebra przeprowadza się w kotłach stalowych o pojemności około 300 Mg. W procesie tym do ołowiu o temperaturze 550 °C i zawierającego srebro dodaje się cynk. Tak otrzymany roztwór Pb-Ag-Zn schładza się do temperatury nieznacznie powyżej temperatury krzepnięcia ołowiu (327 °C).

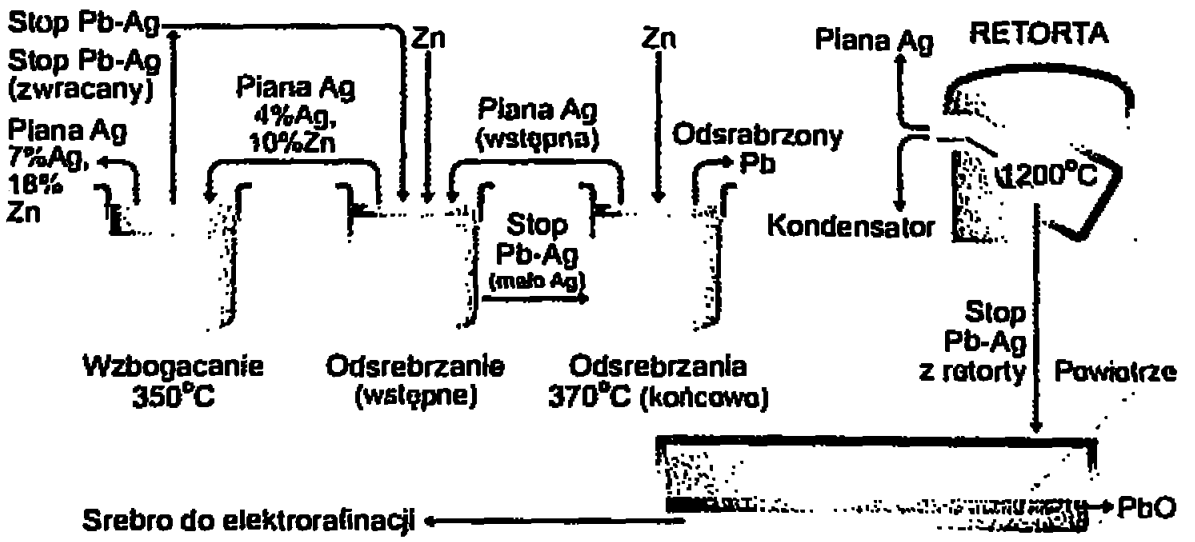
W wyniku schładzania krystalizują stabilne związki międzymetaliczne Ag_pZn_q które pływają po powierzchni metalu. Powstałe związki międzymetaliczne mają wyższe temperatury topienia aniżeli ołów i praktycznie są nierozpuszczalne w ołowiu nasyconym cynkiem.

Teoretyczne podstawy procesu Parkesa opierają się na własnościach układu równowag Ag-Pb-Zn, którego fragment od strony ołowiu ilustruje rysunek 2.15.

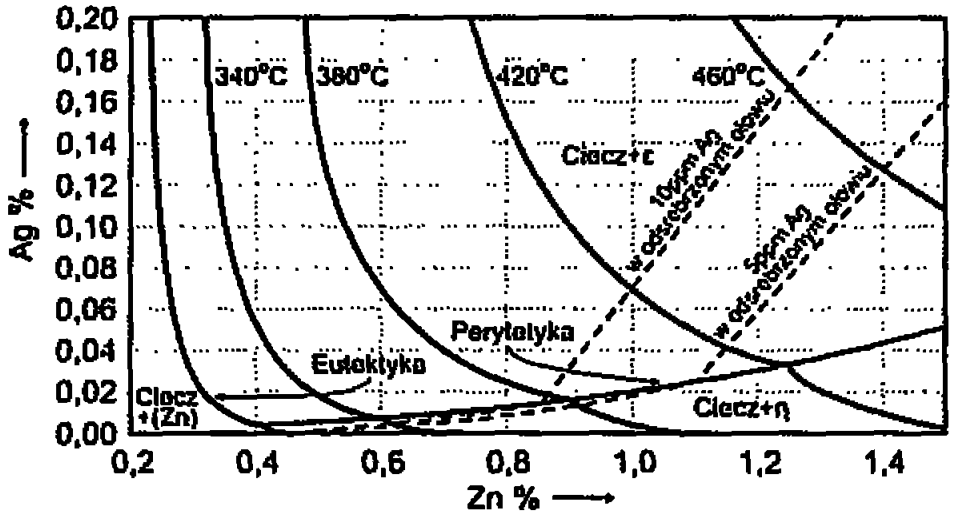
Pianę srebrną ściąga się z powierzchni ołowiu, przy czym jej skład jest następujący: ~75% Pb; ~7% Ag; ~18% Zn. Piana jest następnie umieszczana w retorcie o temperaturze 1200 °C, po to aby odparować cynk, który jest powtórnie zawracany do procesu. Uzyskany stop Pb-Ag jest kierowany do procesu kupelacji, który polega na utlenianiu ołowiu, w wyniku czego otrzymuje się srebro o czystości >98%. Proces ten stwarza szereg problemów, takich jak:

- Warunki pracy przy obsłudze retort są bardzo trudne ze względu na pary metali Pb, Zn.

- Straty srebra dochodzą do 28% (srebro zawarte w żużlu i pyłach). Zarówno żużle jak i pyły są zawracane, niemniej obniża to wydajność procesu do około 72%.
- Piana srebronośna jest ładowana ręcznie do retorty, dlatego musi być najpierw schłodzona, co zwiększa zapasy i powoduje utlenianie się powierzchni zgarów.



Rys. 2.14. Schemat procesu Parkesa [21]

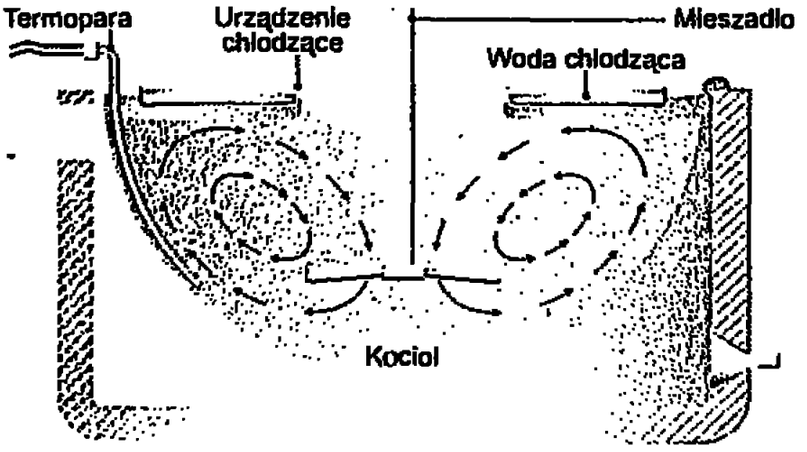


Rys. 2.15. Granice faz w układzie Ag-Pb-Zn w przypadku stopów bogatych w ołów [22]

2.9.1. Usprawnienie procesu Parkesa

Proces Parkesa prowadzi się w 2–3 kotłach stalowych, co stwarza wiele trudności, które wiążą się z koniecznością przenoszenia ubogiej piany z jednego do drugiego

kotła. W efekcie następuje nadmierne utlenianie się cynku, czas trwania procesu wydłuża się, a konieczność zeskrobywania kryształów Zn-Ag ze ścian kotła powoduje jego szybsze zużycie. Usprawnienie tej technologii polega na przeprowadzeniu procesu w jednym kotle z równoczesnym zastosowaniem chłodnicy. Rysunek 2.16 pokazuje ideę procesu. Piana osadza się na chłodnicy, a mieszanie kąpieli przyspiesza transport srebra do powierzchni chłodnicy.



Rys. 2.16. Piec nowej generacji do usuwania srebra z ołowiu [22]

Po ściągnięciu piany bogatej w srebro, ołów pozostaje w kotle, do którego dodaje się nową porcję cynku. Po rozpuszczeniu cynku, na powierzchni metalu kładzie się chłodnicę i wolno schładza się kąpiel. W przedziale temperatur 460–360 °C, po każdym obniżeniu temperatury kąpieli o 20 °C, włącza się mieszadło na 2 minuty celem wyrównania temperatury i składu kąpieli. W przedziale temperatur 360–320 °C, mieszadło jest włączane na dwie minuty po każdej obniżce temperatury kąpieli o 10 °C. Po osiągnięciu temperatury 320 °C, ołów jest odpompowany za pomocą przegrzanej do 450 °C pompy i poddany procesowi, w którym odzyskuje się cynk. Po usunięciu chłodnicy, do kotła wlewana jest nowa porcja ołowiu, z którego będzie usuwane srebro. Świeżo wlany ołów rozpuszcza pozostawioną w kotle ubogą w srebro pianę oraz dodany cynk. Utworzoną bogatą w srebro pianę o temperaturze około 460 °C ściąga się z powierzchni metalu i w ten sposób rozpoczyna się następny cykl procesu Parkesa.

Otrzymaną pianę topi się pod warstwą soli $CaCl_2$-NaCl, a w efekcie otrzymuje się bogaty w srebro (~30% Ag) stop Ag-Pb-Zn oraz ołów, który wraca do procesu usuwania srebra z ołowiu. Stop Ag-Pb-Zn jest poddawany procesowi usuwania cynku w piecu próżniowym.

2.9.2. Odcynkowanie ołowiu w próżni – proces Penarroya–Leferrera

Wiele współczesnych hut ołowiu wykorzystuje proces Penarroya–Leferrera do usuwania cynku z piany srebronośnej. Schemat pieca próżniowego używanego w tym

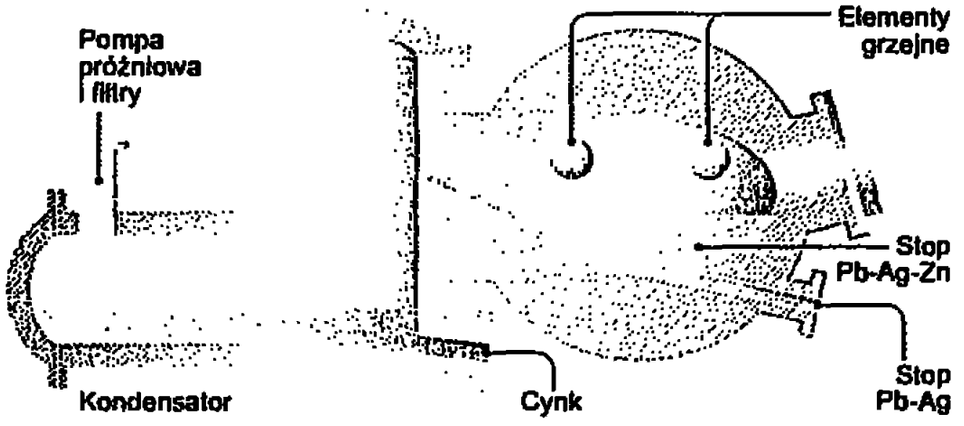
procesie ilustruje rysunek 2.17. Piec ten składa się z dwóch oddzielonych od siebie części, z których jedna jest ogrzewana za pomocą elementów oporowych i służy do topienia stopu Ag-Pb-Zn. Druga część tego pieca jest kondensatorem cynku o temperaturze 420–450 °C. Wydajność pieca wynosi 2 Mg/dziennie, a produkcja srebra 0,5 Mg/dziennie. Natomiast stopień odzysku srebra i cynku w tym procesie przekracza 95% przy następujących parametrach:

- temperatura stopu 750–800 °C,
- ciśnienie 1333 Pa,
- czas procesu 12 godzin.

Podawany do pieca stop o przeciętnym składzie: ~30% Ag; ~20% Pb i ~50% Zn, daje destylat o przeciętnym składzie: ~0,2% Ag; ~2% Pb i ~98% Zn. Natomiast przeciętny skład stopu odcynkowanego wynosi: ~58% Ag; ~40% Pb i ~2% Zn.

Proces ten posiada jednak kilka wad:

1) jest stosunkowo wolny ze względu na nieruchomą powierzchnię metalu, co sprawia, że szybkość usuwania cynku z kąpieli zależy od wielkości jej powierzchni i szybkości dyfuzji cynku;
2) konieczność topienia piany zwiększa koszty procesu;
3) obniżone ciśnienie cynku nad roztworem Ag-Pb-Zn wymaga stosunkowo wysokiej temperatury procesu.

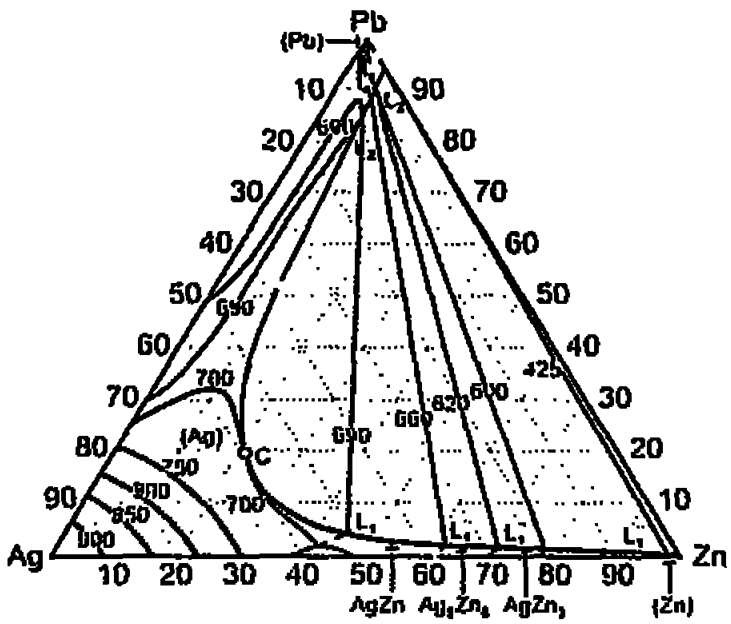


Rys. 2.17. Piec do procesu Penarroya-Leferrera

2.9.3. Podstawy procesu odcynkowania stopu Ag-Pb-Zn

Rysunek 2.18 ilustruje linie równowag w układzie Pb-Ag-Zn pomiędzy cieczą Ag-Pb z małą zawartością cynku a fazą stałą Ag-Zn z małą zawartością ołowiu. W praktyce przemysłowej faza stała zawiera znaczne ilości ciekłego ołowiu zamkniętego

pomiędzy dendrytami związków międzymetalicznych Ag_pZn_q, który jest następnie usuwany przez wyciskanie za pomocą pras na gorąco lub przez wytapianie. Obie metody prowadzą do tego, że otrzymuje się stop o znacznej zawartości srebra i cynku. Stopy Ag-Zn charakteryzują się ujemnym odstępstwem od prawa Raoulta, co wiąże się z obniżeniem prężności par cynku nad ciekłym stopem, a to utrudnia proces destylacji.



Rys. 2.18. Układ równowag w przypadku stopów Ag-Pb-Zn

2.9.4. Prężności par cynku nad roztworami Pb-Ag-Zn

Równowagowa prężności par cynku nad roztworem Pb-Ag-Zn determinuje stopień usunięcia cynku z tego stopu oraz do pewnego stopnia kinetykę procesu. Ciśnienie par czystych metali w stanie ciekłym zwykło się opisywać zależnością temperaturową:

$$\log(P^0_{Me}) = \frac{a}{T} + b \cdot \log(T) + c \cdot T + d \qquad (2.72)$$

gdzie: a, b, c, d – stałe dobieralne.

W przypadku czystego cynku, srebra i ołowiu współczynniki tej zależności podaje tabela 2.10.

Tabela 2.10

Współczynniki potrzebne do obliczenia prężności par cynku, ołowiu i srebra [21]

Metal	a	b	c	d	$P^0_{Me}(T = 873\ K)$, Pa
Zn	–6220	–1,255	–	14,47	4510
Ag	–14900	–0,85	–	13,82	$1{,}79 \cdot 10^{-6}$
Pb	–10130	–0,985	–	13,28	0,0602

Ciśnienie parcjalne cynku nad roztworem Ag-Pb-Zn zależy od ciśnienia cynku nad czystym cynkiem i aktywności cynku w roztworze:

$$P_{Zn} = P^0_{Zn} a_{Zn} = P^0_{Zn} \gamma_{Zn} x_{Zn} \tag{2.73}$$

gdzie:

a_{Zn} – jest aktywnością cynku w stopie Ag-Pb-Zn,
γ_{Zn} – jest współczynnikiem aktywności cynku w stopie Ag-Pb-Zn,
x_{Zn} – jest stężeniem cynku wyrażone przez ułamek molowy.

W literaturze jest tylko niewiele doniesień na temat właściwości termodynamicznych układu Zn-Ag-Pb. W związku z tym, aby określić współczynnik aktywności cynku w tym układzie, wykorzystamy właściwości termodynamiczne granicznych roztworów podwójnych układu Zn-Ag-Pb. Właściwości termodynamiczne tych roztworów dane są wyrażeniami opisującymi nadmiarową energię swobodną tworzenia roztworów.

W przypadku ciekłego roztworu Ag-Zn [23]:

$$\Delta G^{ex}_{Ag\text{-}Zn} = x_{Ag} x_{Zn} \left[-27400 + 5{,}88T - 5500\left(x_{Ag} - x_{Zn}\right) \right], \quad \text{[J/mol]} \tag{2.74}$$

W przypadku ciekłych stopów Ag-Pb [24]:

$$\Delta G^{ex}_{Ag-Pb} = x_{Ag} x_{Pb} [6485{,}2 - 5{,}435 \cdot T + (33795 - 8{,}5471 \cdot T) x_{Pb} + (-41067 + 7{,}6299 \cdot T) x^2_{Pb} + (14850 + 0{,}2781 \cdot T) x^3_{Pb}], \quad \text{[J/mol]} \tag{2.75}$$

W przypadku ciekłych stopów Pb-Zn [25]:

$$\Delta G^{ex}_{Pb-Zn} = x_{Pb} x_{Zn} [32263{,}4 - 13{,}101 \cdot T + (-14909{,}2 + 10{,}929 \cdot T)(x_{Pb} - x_{Zn}) + 2829{,}4(x_{Pb} - x_{Zn})], \quad \text{[J/mol]} \tag{2.76}$$

Nadmiarową energię swobodną roztworu trójskładnikowego ($\Delta G^{xs}_{Ag\text{-}Pb\text{-}Zn}$) można wyrazić równaniem wynikającym z modelu [26]:

$$\Delta G^{ex}_{Ag\text{-}Pb\text{-}Zn} = (1 - y_2) \Delta G^{ex}_{Ag\text{-}Pb} + y_2 \Delta G^{ex}_{Ag\text{-}Zn} + y_1^2 \Delta G^{ex}_{Pb\text{-}Zn} \tag{2.77}$$

Wartości parametrów y_1 i y_2 są zmiennymi niezależnymi, które określają stężenie stopu:

$$y_1 = 1 - x_{Ag} \tag{2.78}$$

$$y_2 = \frac{x_{Zn}}{x_{Pb} + x_{Zn}} \tag{2.79}$$

Wartości cząstkowych nadmiarowych energii swobodnej składników roztworu Ag-Pb-Zn można obliczyć z zależności termodynamicznych:

$$\Delta G^{xs}_{Ag} = \Delta G^{xs}_{Ag\text{-}Pb\text{-}Zn} - y_1 \frac{\partial \Delta G^{ex}_{Ag\text{-}Pb\text{-}Zn}}{\partial y_1} \tag{2.80}$$

$$\Delta G^{ex}_{Pb} = \Delta G^{xs}_{Ag} + \frac{\partial \Delta G^{ex}_{Ag\text{-}Pb\text{-}Zn}}{\partial y_1} - \frac{y_2}{y_1} \frac{\partial \Delta G^{ex}_{Ag\text{-}Pb\text{-}Zn}}{\partial y_2} \tag{2.81}$$

$$\Delta G^{ex}_{Zn} = \Delta G^{ex}_{Ag} + \frac{\partial \Delta G^{ex}_{Ag\text{-}Pb\text{-}Zn}}{\partial y_1} + \frac{1 - y_2}{y_1} \frac{\partial \Delta G^{ex}_{Ag\text{-}Pb\text{-}Zn}}{\partial y_2} \tag{2.82}$$

Wartości współczynników aktywności składników roztworu Ag-Pb-Zn obliczone z powyższego modelu oraz wielkości ich prężności w temperaturze 600 °C zawiera tabela 2.11.

Tabela 2.11

Obliczone (z modelu) współczynniki aktywności składników stopu Ag-Pb-Zn oraz prężności ich par w temperaturze 600 °C

Skład stopu	Składnik	$\ln \gamma_i$	γ_i	P_i [Pa]
Przed procesem				
$x_{Pb} = 0{,}50$	Pb	0,5309	1,70	0,051
$x_{Ag} = 0{,}10$	Ag	–0,8903	0,41	$7{,}37 \cdot 10^{-8}$
$x_{Zn} = 0{,}40$	Zn	0,8981	2,45	4419
Po procesie				
$x_{Pb} = 0{,}75$	Pb	0,1187	1,11	0,050
$x_{Ag} = 0{,}15$	Ag	0,2813	1,32	$3{,}56 \cdot 10^{-7}$
$x_{Zn} = 0{,}10$	Zn	0,9776	2,65	1195

2.9.5. Kinetyka odcynkowania piany srebronośnej

Szybkość odcynkowania stopu Ag-Pb-Zn w próżni może być opisana równaniem kinetycznym pierwszego rzędu:

$$\frac{dm}{dt} = -km \tag{2.83}$$

gdzie:

m – masa cynku zawarta w stopie Pb-Ag-Zn wyrażona, kg,
t – czas trwania procesu wyrażony, min,
k – stała szybkości procesu usuwania cynku z ołowiu, min^{-1}.

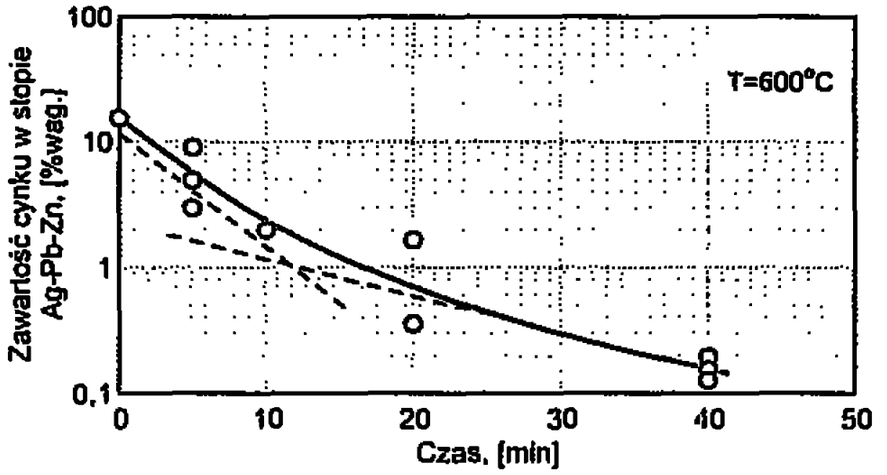
Po scalkowaniu powyższego równania, otrzymamy:

$$\ln m - \ln m^{0} = -kt \tag{2.84}$$

gdzie m^{0} – masa cynku w stopie Ag-Pb-Zn na początku procesu (dla $t = 0$).

Równanie to wskazuje, że masa odparowanego cynku ze stopu będzie asymptotycznie zbliżać się do początkowej masy cynku w stopie, w miarę upływu czasu trwania procesu. Stałą „k" oblicza się na podstawie wyników doświadczalnych. Rysunek 2.19 ilustruje wyniki eksperymentalne przedstawione w układzie półlogarytmicznym. Uzyskana zależność (na rys. 2.19) wskazuje, że czynnikiem limitującym szybkość odparowania cynku będzie jego transport do powierzchni stopu z uwagi na odstępstwo punktów doświadczalnych od równania (2.84).

Ołów po usunięciu srebra zawiera w dalszym ciągu około 0,6% Zn, który musi zostać usunięty, aby mógł sprostać wymaganiom handlowym. Dawniej ten cynk był usuwany przez jego utlenianie, przy czym znaczne ilości ołowiu była także utleniane, co wpływało negatywnie na wynik ekonomiczny procesu. Usuwanie cynku z ołowiu pod obniżonym ciśnieniu jest bardzo obiecującą alternatywą pokonania tej trudności.



Rys. 2.19. Zależność szybkości odpędzania cynku ze stopu Ag-Pb-Zn od czasu [21]

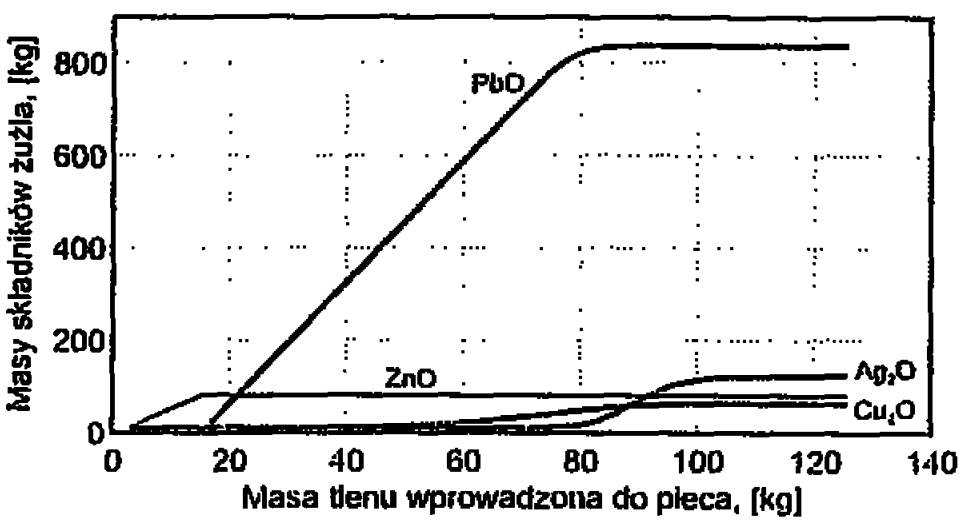
2.9.6. Kupelacja ołowiu

W procesie tym następuje usunięcie ze stopu Ag-Pb ołowiu, przez jego utlenienie. Oprócz ołowiu są utleniane także inne domieszki, natomiast srebro i inne metale szlachetne pozostają praktycznie nienaruszone ze względu na ich małe powinowactwo do tlenu. W przypadku dmuchania powietrza nad powierzchnię stopu, tworzący się tlenek ołowiu pokrywa powierzchnię stopu, ale mimo tego szybkość reakcji utleniania nie

maleje znacząco, ponieważ PbO ma zdolność wychwytywania tlenu z fazy gazowej i uwalniania go na powierzchni metalu.

$$Pb + 0{,}5O_2 = PbO \qquad (2.85)$$

Podczas kupelacji temperatura stopu musi być odpowiednio wysoka, ponieważ temperatura topienia PbO wynosi 886 °C, a dodatkowo PbO musi zostać przegrzany, aby jego lepkość była możliwie najmniejsza. Pod koniec procesu, kiedy stop staje się coraz bardziej wzbogacony w srebro, temperatura procesu musi być podniesiona powyżej 963 °C. W praktyce proces prowadzi się w temperaturach 900–1100 °C. Jeśli proces natleniania byłby zbyt długi, to wówczas straty srebra wywołane jego utlenianiem byłyby poważne. W miarę postępu procesu utleniania ołowiu, rośnie zawartość tlenu w metalu i zaczyna utleniać się srebro, które w postaci Ag_2O przechodzi do fazy tlenkowej (żużla; rys. 2.20).



Rys. 2.20. Masy składników fazy tlenkowej w zależności od masy tlenu użytego w procesie kupelacji [27]

Gdyby powstający tlenek ołowiu nie był usuwany, to wówczas straty srebra byłyby znaczne, a uzysk srebra wyniósłby tylko około 95%. W praktyce tlenek ołowiu jest w sposób ciągły lub okresowy usuwany z pieca, nie tylko po to, aby jego warstwa nie była zbyt gruba, ale również dlatego, aby ograniczyć straty srebra w żużlu. Jeśli zawartość ołowiu w srebrze zostanie obniżona do 0,01%, to wówczas zawartość srebra w PbO osiąga poziom przewyższający nieco10% mas. [27]. Koniec procesu poznajemy po tym, że powstająca warstwa PbO staje się coraz cieńsza, a następnie traci ciągłość i jaśniejsze plamy srebra zaczynają zajmować coraz to większą powierzchnię. W tym okresie dodaje się niewielkie ilości węglanu wapnia lub sodu, aby ułatwić usunięcie resztek PbO. Dokładne określenie końca procesu można uzyskać za pomocą sondy tlenowej zanurzonej w metalu Doréa [28]. Metalem Doréa nazywa się znieczyszczone srebro, którego skład może się wahać w pewnych granicach. Przykładowy skład metalu Doréa może być następujący: Ag – 99,3%, Cu – 0,6%, Te – 0,01%, Bi – 0,01%,

Au – 0,05%, Sc – 0,005%, Pb – 0,0008%. Z otrzymanego srebra odlewa się anody, które są przeznaczone do elektrorafinacji. Zawartość miedzi w anodach waha się w granicach 0,2%–1%, a ołowiu 0,01%–0,04%. Wszystkie domieszki o dużym powinowactwie do tlenu (Zn, As, Sb, Cu, Bi) są utleniane razem z ołowiem w różnych okresach procesu (Zn, As, Sb, Cu na początku, a Bi na końcu). Większość hut ołowiu używa do kupelacji angielskiego pieca trzonowego. Trzon pieca jest wymienny i wyłożony kształtkami magnezytowymi, przy czym może być przechylany celem zlania PbO. Piec jest opalany pod płaskim kołpakiem, który stanowi sklepienie pieca. Powietrze jest dmuchane dyszami nad powierzchnię metalu i usuwa warstwę PbO, w ten sposób odsłaniając powierzchnię metalu. Tlenek ołowiu jest usuwany wówczas, gdy jego grubość przekracza 1cm. Około 100 kg ołowiu jest utleniane w ciągu godziny na powierzchni 1 m^2, a pojemność takiego pieca waha się od 1–2 Mg srebra.

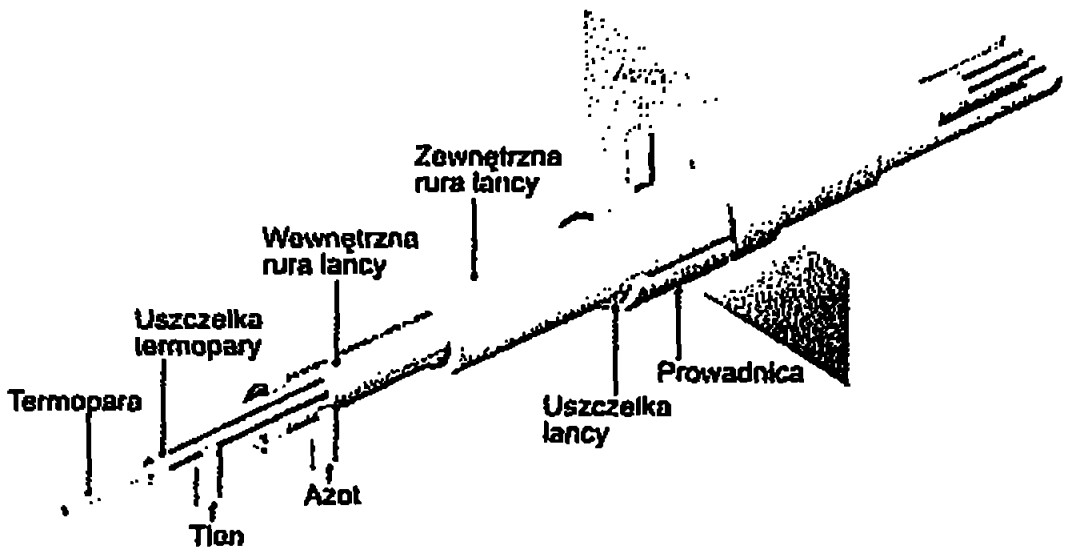
Nieco inne rozwiązanie reprezentuje niemiecki piec do kupelacji – jest on nieco większy i posiada stały trzon z rynną spustową przeznaczoną do PbO, która może być obniżana w sposób ciągły w miarę ubywania metalu. Wyłożenie tych pieców jest nasycane srebrem, dlatego podczas jego wymiany, podlega ono skruszeniu i jest dodawane do pieców szybowych, w których wytapia się ołów.

Piece do kupelacji zużywają dużo energii, charakteryzują się małym wykorzystaniem tlenu oraz długim czasem procesu. Stąd stopniowo są one wypierane przez konwertory z górnym dmuchem (TBRC) lub z dolnym dmuchem (BBOC).

2.9.7. Kupelacja ołowiu w konwertorze z dolnym dmuchem

Istotną częścią takiego konwertora jest lanca (rys. 2.21), która składa się z dwóch współśrodkowych rur wykonanych ze stali nierdzewnej. Przez rurkę wewnętrzną wdmuchiwany jest tlen, a przez rurkę zewnętrzną azot, który spełnia dwie role:

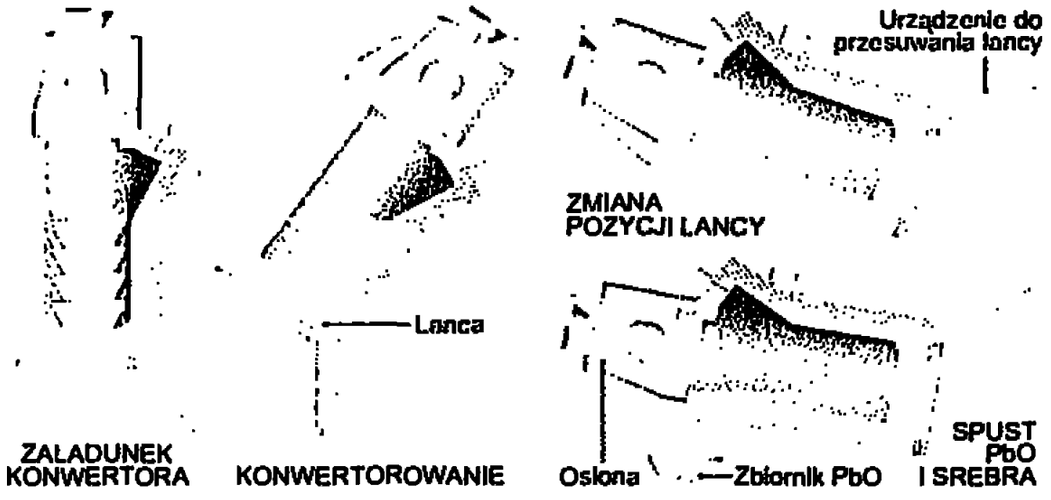
- schładza rurkę wewnętrzną,
- izoluje strefę reakcji utleniania od wyłożenia konwertora.



Rys. 2.21. Schemat lancy konwertora z dolnym dmuchem [29]

Lanca przechodzi przez rurkę, która posiada uszczelkę na zewnątrz pieca i do której wtłacza się azot, dzięki czemu metal nie wpływa do rurki i w konsekwencji lanca nie przywiera do niej i można ją przesuwać w miarę jej upalania. Ponadto ten dodatkowy azot chroni wymurówkę konwertora przed nadmierną korozją. Proces upalania się lancy jest monitorowany za pomocą termopary umieszczonej w rurce wewnętrznej lancy w stałej odległości od jej końca.

Rysunek 2.22 ilustruje fazy procesu kupelacji w konwertorze z dolnym dmuchem. Pierwszy etap to załadunek wsadu do konwertora, przy czym może to być wsad stały lub ciekły. Następny etap polega na wdmuchiwaniu tlenu i azotu przez lancę. Po zakończeniu okresu utleniania ołowiu i innych domieszek, konwertor jest pochylany w ten sposób, aby odsłonić lancę i skorygować jej położenie w stosunku do wewnętrznej powierzchni konwertora. Po usunięciu fazy tlenkowej następuje spust metalu Doréa. Dzięki temu, że warstwa tlenkowa może być gruba, ilość srebra wyprowadzonego podczas spustu żużla jest mała. Proces jest 10–20 razy szybszy niż w konwencjonalnych piecach, a wykorzystanie tlenu jest bliskie 100%.



Rys. 2.22. Etapy procesu kupelacji w konwertorze z dolnym dmuchem [29]

2.10. Odzysk srebra w procesie szybowym

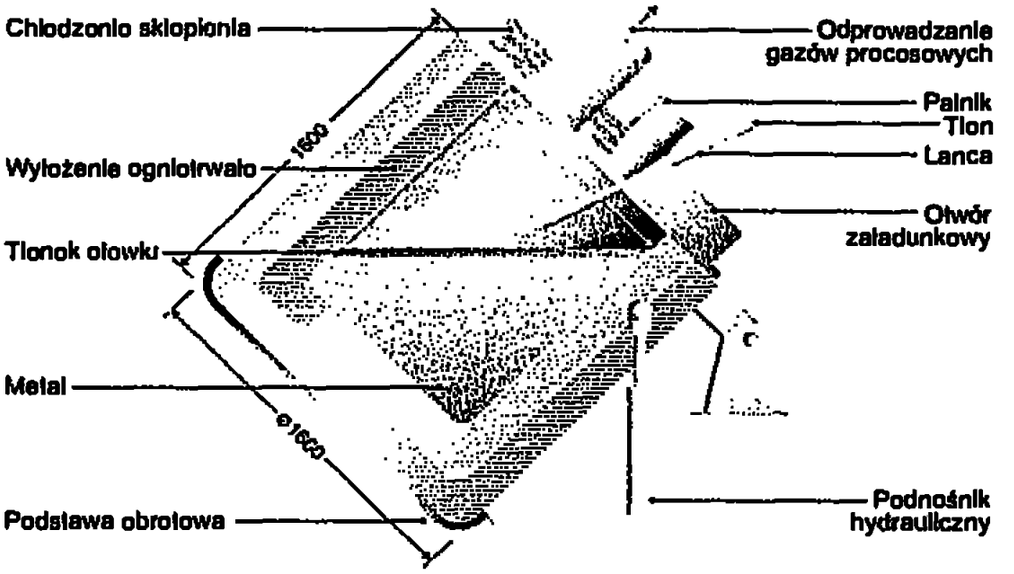
Inną drogą prowadzącą do odzysku srebra i innych metali szlachetnych z różnego rodzaju materiałów jest ich przetop w piecu szybowym. Istotną częścią wsadu jest tlenek ołowiu (PbO), który redukuje się do ołowiu i stanowi doskonały kolektor metali szlachetnych oraz piryt, który służy do tworzenia kamienia. Srebro i inne metale szlachetne są zawarte w różnego rodzaju zmiotkach, żużlach, złomach, szlamach, itp. Dodawany koks dostarcza ciepło do prowadzenia procesu i jest reduktorem tlenku ołowiu

oraz tlenków innych metali. W wyniku przetopu takiego materiału w piecu szybowym otrzymujemy następujące produkty:

- stop ołowiu z innymi metalami w tym z metalami szlachetnymi;
- kamień Fe – Cu – Me_1 – ... Me_i – S;
- żużel odpadowy;
- pyły osadzane w elektrofiltrze i oczyszczone gazy wyrzucane do atmosfery.

2.10.1. Konwertorowanie stopu Pb-Ag

Otrzymany stop ołowiu jest konwertorowany w konwertorze z górnym dmuchem (rys. 2.23), przy czym może nim być piec Kaldo lub rozwiązanie opisane w patencie niemieckim [30].



Rys. 2.23. Konwertor z górnym dmuchem do otrzymywania metali szlachetnych [31]

Konwertor jest cylindrem wykonanym ze stali o grubości 10 mm i wyłożony kształtkami ogniotrwałymi. Średnica wewnętrzna konwertora wynosi 1000 mm, a jego głębokość 1300 mm. Może on obracać się wokół własnej osi oraz przechylać się o pewien kąt w stosunku do pionu.

Konwertor posiada płaskie sklepienie intensywnie chłodzone wodą, w którym znajduje się odprowadzenie gazu, palnik gazowy, lanca do wprowadzenia tlenu oraz otwór załadunkowo-spustowy.

Załadowany stop ołowiu jest topiony lub utrzymywany w stanie ciekłym za pomocą palnika zasilanego gazem ziemnym. Podczas załadunku konwertor jest odchylony od pionu o 45° i obraca się z małą prędkością. Po stopieniu wsadu prędkość obrotowa

konwertora rośnie, a równocześnie przez stalową lancę podawany jest tlen o ciśnieniu 5 barów, przy czym wylot lancy jest usytuowany 100–200 mm nad powierzchnią topu. Dzięki dużej prędkości liniowej podawanego strumienia tlenu (~150 m/s) oraz obrotowi konwertora, transport masy i ciepła w konwertorze przebiega także z dużą prędkością, co sprawia, że cały proces przebiega z relatywnie dużą prędkością.

Tworzące się tlenki ołowiu, miedzi, cynku i innych metali są okresowo ściągane z powierzchni metalu. Mechanizm procesu konwertorowania składa się z dwóch etapów następujących bezpośrednio po sobie. Etap pierwszy polega na natlenianiu metalu zgodnie z reakcją:

$$0{,}5O_2 = [O]_{metal} \tag{2.86}$$

W drugim etapie zachodzi utlenianie niechcianych domieszek:

$$[Pb]_{metal} + [O]_{metal} = (PbO)_{żużel} \tag{2.87}$$

$$2[Cu]_{metal} + [O]_{metal} = (Cu_2O)_{żużel} \tag{2.88}$$

.....

$$[Zn]_{metal} + [O]_{metal} = (ZnO)_{żużel} \tag{2.89}$$

Ten okres konwertorowania dostarcza znaczącą ilość ciepła, która jednak nie wystarcza do zapewnienia autogeniczności procesowi, dlatego konieczne jest uzupełnienie energii za pomocą palnika gazowego. Powstały żużel składa się głównie z tlenku ołowiu i jest zawracany do pieca szybowego. Utlenianie domieszek w konwertorze z górnym dmuchem w porównaniu z tradycyjnym procesem kupelacyjnym jest istotnym postępem technologicznym, co przejawia się w:

- zwiększonej o około 100% wydajności procesu,
- mniejszym zużyciu energii,
- mniejszej ilości gazów procesowych.

2.11. Rafinacja srebra

Srebro surowe musi być rafinowane, aby mogło być sprzedane po najwyższej cenie. Końcowym procesem, w którym uzyskuje się srebro o najwyższej jakości, jest elektrorafinacja. Aby proces elektrorafinacji dał oczekiwane wyniki, użyte anody muszą mieć odpowiedni skład. Innymi słowy proces elektrorafinacji srebra musi być poprzedzony procesem rafinacji ogniowej, dzięki któremu możemy usunąć część zanieczyszczeń i otrzymać anody o odpowiedniej czystości.

2.11.1. Rafinacja ogniowa

Proces rafinacji ogniowej polega na utlenianiu niepożądanych domieszek, a powstające tlenki tworzą żużel. Zawartość zanieczyszczenia $[Me]_{Ag}$ w srebrze może być określona z warunków równowagi reakcji:

$$[Me]_{Ag} + w/2[O]_{Ag} = (MeO_{w/2})_{żużel} \tag{2.90}$$

gdzie w – wartościowość zanieczyszczenia *Me*.

Stała równowagi reakcji (2.90) wynosi:

$$K = \frac{a_{MeO_{w/2}}}{a_{Me}a_O^{w/2}} = \frac{x_{MeO_{w/2}}\gamma_{MeO_{w/2}}}{x_{Me}\gamma_{Me}a_O^{w/2}} \tag{2.91}$$

Przekształcając zależność (2.91), otrzymujemy:

$$\frac{x_{MeO_{w/2}}}{x_{Me}} = \frac{\frac{n_{MeO_{w/2}}}{\sum n_{żużel}}}{\frac{n_{Me}}{\sum n_{srebro}}} = \frac{\sum n_{srebro}}{\sum n_{żużel}}\frac{n_{MeO_{w/2}}}{n_{Me}} = \frac{K\gamma_{Me}a_O^{w/2}}{\gamma_{MeO_{w/2}}} \tag{2.92}$$

gdzie:

$x_{MeO_{w/2}}$ – ułamek molowy tlenku niechcianej domieszki (*Me*) w utworzonym żużlu,

x_{Me} – ułamek molowy niechcianej domieszki (*Me*) w rafinowanym srebrze,

$\Sigma n_{żużel}$ – sumaryczna ilość moli w 100 g żużla,

Σn_{srebro} – sumaryczna ilość moli w 100 g rafinowanego srebra,

$n_{MeO_{w/2}}$ – liczba moli tlenku niechcianej domieszki zawarta w 100 g żużla,

n_{Me} – liczba moli niechcianej domieszki zawarta w 100 g rafinowanego srebra,

K – stała równowagi reakcji (2.90),

γ_{Me} – współczynnik aktywności niechcianej domieszki w rafinowanym srebrze, przy czym z uwagi na jej niskie stężenie można przyjąć, że $\gamma_{Me} \approx \gamma_{Me}^0$ (γ_{Me}^0 – wartość graniczna współczynnika aktywności),

$\gamma_{MeO_{w/2}}$ – współczynnik aktywności tlenku niechcianej domieszki w żużlu,

a_O – aktywność tlenu w rafinowanym srebrze.

Wykorzystując zależność (2.92) można wyznaczyć współczynnik podziału zanieczyszczenia (*Me*) między żużlem i srebrem:

$$L_{Me}^{żużel/srebro} = \frac{(\%Me)_{żużel}}{[\%Me]_{srebro}} = \frac{\sum n_{żużel}K\gamma_{Me}a_O^{w/2}}{\sum n_{srebro}\gamma_{MeO_{w/2}}} \tag{2.93}$$

gdzie:

$L_{Me}^{\text{żużel/srebro}}$ – współczynnik podziału domieszki *Me* między żużlem i rafinowanym srebrem,

$(\%Me)_{\text{żużel}}$ – procentowa zawartość domieszki *Me* w żużlu,

$[\%Me]_{\text{srebro}}$ – procentowa zawartość domieszki *Me* w rafinowanym srebrze.

Wartość współczynnika podziału zależy od stopnia natlenienia fazy metalicznej i właściwości termodynamicznych użytego żużla rafinującego.

Możemy rozróżnić dwa rodzaje niechcianych domieszek:

- Niechciane domieszki, których współczynniki aktywności w srebrze będą większe od 1 lub nieznacznie mniejsze od 1. W takim przypadku, gdy stała K nie będzie zbyt mała, to można bez trudu dobrać taki żużel, aby współczynnik podziału osiągnął dużą wartość ($L_{Me}^{\text{żużel/srebro}} >> 1$). Jeśli tworzący się tlenek niechcianej domieszki $MeO_{w/2}$ posiada charakter zasadowy, to żużel rafinacyjny powinien mieć charakter kwaśny i może zawierać dużo krzemionki (SiO_2).

  Natomiast jeżeli tlenek niechcianej domieszki będzie posiadał charakter kwaśny, to żużel rafinacyjny powinien mieć charakter zasadowy i w takim przypadku może zawierać znaczące ilości tlenku wapnia lub sodu (CaO, Na_2O).
- Niechciane domieszki, których współczynniki aktywności w srebrze będą bardzo małe ($\gamma_{Me} << 1$). Wówczas przy niewielkiej wartości stałej K mogą wystąpić trudności z usunięciem ich ze srebra. W takim przypadku musimy zastosować taki żużel, aby współczynnik aktywności tlenku niechcianej domieszki w żużlu był możliwie najmniejszy ($\gamma_{MeO_{w/2}} << 1$). Bardzo często są to tlenki o charakterze kwaśnym i wówczas stosujemy żużel zasadowy, który będzie zawierał np. Na_2O lub CaO. W praktyce wdmuchujemy do kąpieli sodę (Na_2CO_3), która rozkładając się, dostarcza tlenku sodu (Na_2O). Gazem nośnym sody (Na_2CO_3) jest powietrze, które powoduje natlenianie metalu ($0{,}5O_2 = [O]_{Ag}$).

Niech stężenie niechcianej domieszki w srebrze surowym wynosi ($p_0\%$), to wówczas jej masa w 1 Mg srebra surowego wynosi:

$$m_{Me}^0 = 1000 \cdot \frac{p_0}{100} = 10 \cdot p_0, \quad \text{kg} \tag{2.94}$$

Podczas procesu rafinacji srebra surowego, część niechcianej domieszki *Me* przejdzie do żużla, przy czym prawdziwa jest relacja:

$$m_{Me}^0 = m_{[Me]} + m_{(Me)} \tag{2.95}$$

gdzie:

m_{Me}^0 – początkowa masa niechcianej domieszki *Me* w srebrze surowym,

$m_{[me]}$ – masa niechcianej domieszki *Me* zawarta w rafinowanym srebrze,

$m_{(me)}$ – masa niechcianej domieszki *Me* zawarta w żużlu.

Z definicji współczynnika podziału mamy:

$$L_{Me}^{\text{żużel/srebro}} = \frac{\frac{m_{(Me)}}{M_{\text{żużel}}}100}{\frac{m_{[Me]}}{M_{\text{srebro}}}100} = \frac{M_{\text{srebro}}}{M_{\text{żużel}}}\frac{m_{(Me)}}{m_{[Me]}} \tag{2.96}$$

gdzie:

$M_{\text{żużel}}$ – masa żużla,

M_{srebro} – masa rafinowanego srebra (1 Mg).

Z równania (2.96) możemy wyznaczyć relację:

$$m_{(Me)} = \frac{M_{\text{żużel}}}{M_{\text{srebro}}} L_{Me}^{\text{żużel/srebro}} m_{[Me]} \tag{2.97}$$

Łącząc równania (2.96) i (2.97) i uwzględniając równanie (2.95), obliczamy masę pozostałej niechcianej domieszki w srebrze:

$$m_{[Me]} = \frac{10 p_0}{1 + \frac{M_{\text{żużel}}}{M_{\text{srebro}}} L_{Me}^{\text{żużel/srebro}}} \tag{2.98}$$

Wobec powyższego, zawartość niechcianej domieszki w srebrze po procesie rafinacji będzie równa:

$$[\%Me]_R = \frac{m_{[Me]}}{M_{\text{srebro}}}100 = \frac{1000 p_0}{M_{\text{srebro}} + M_{\text{żużel}} L_{Me}^{\text{żużel/srebro}}} \tag{2.99}$$

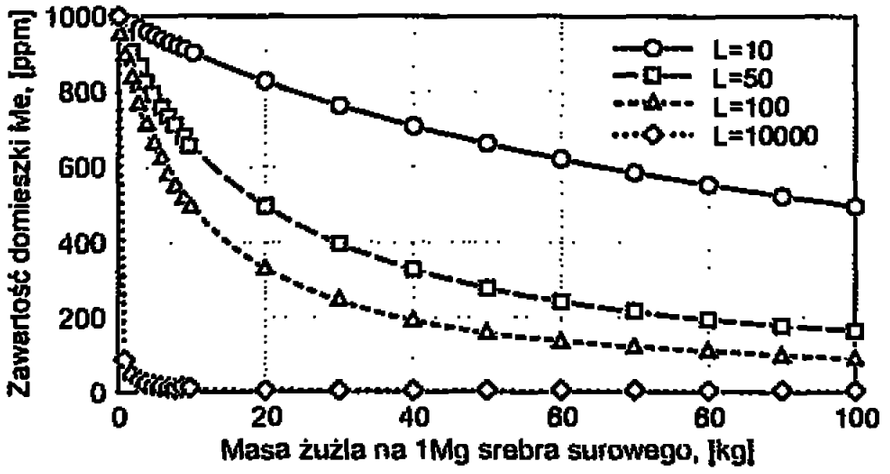
Jeśli przyjąć, że masa srebra po procesie rafinacji ogniowej nieznacznie odbiega od masy początkowej srebra surowego ($M_{\text{srebro}} \approx 1000$ kg), to wówczas równanie (2.99) można zapisać:

$$ppm_{[Me]} = \frac{10\,000\,000}{1000 + M_{\text{żużel}} L_{Me}^{\text{żużel/srebro}}} \tag{2.100}$$

gdzie $ppm_{[Me]}$ – stężenie niechcianej domieszki Me w rafinowanym srebrze wyrażone w ppm (ppm – part per milion; 1 ppm = 10^{-4}%)

Równanie (2.100) sugeruje, że końcowa zawartość niechcianej domieszki Me w rafinowanym srebrze zależy od współczynnika podziału $L_{Me}^{\text{żużel/srebro}}$ i od masy żużla ($M_{\text{żużel}}$) przypadającego na 1 Mg metalu. Rysunek 2.24 ilustruje zmianę stężenia domieszki w srebrze od masy żużla przypadającego na 1 Mg rafinowanego metalu

i współczynnika podziału ($L_{Me}^{\text{żużel/srebro}} = L$). Z praktycznego punktu widzenia masa użytego żużla powinna być jak najmniejsza, co można zrealizować tylko wówczas, gdy wartość współczynnika podziału domieszki *Me* ($L_{Me}^{\text{żużel/Ag}} = L$) będzie rzędu 10^3–10^4. Przedstawione powyżej zależności obowiązują przy ustalonej wartości współczynnika podziału, natomiast trzeba pamiętać, że zgodnie z równaniem (2.93) współczynnik podziału domieszki może się zmieniać podczas procesu.



Rys. 2.24. Zależność pomiędzy zawartością domieszki *Me* w rafinowanym srebrze od masy żużla i współczynnika podziału ($L_{Me}^{\text{żużel/srebro}} = L$)

Z drugiej strony w miarę postępu utleniania domieszek srebra będzie się utleniało srebro:

$$2[Ag]+[O]_{Ag} = 2(AgO_{0,5})_{\text{żużel}} \tag{2.101}$$

Współczynnik podziału srebra między metalem (którym jest rafinowane srebro) a żużlem wyraża się zależnością (2.93):

$$L_{Ag}^{\text{żużel/srebro}} = \frac{(\%Ag)_{\text{żużel}}}{(\%Ag)_{\text{srebro}}} = \frac{\sum n_{\text{żużel}} K \gamma_{Ag} a_O^{0,5}}{\sum n_{\text{srebro}} \gamma_{AgO_{0,5}}} \tag{2.102}$$

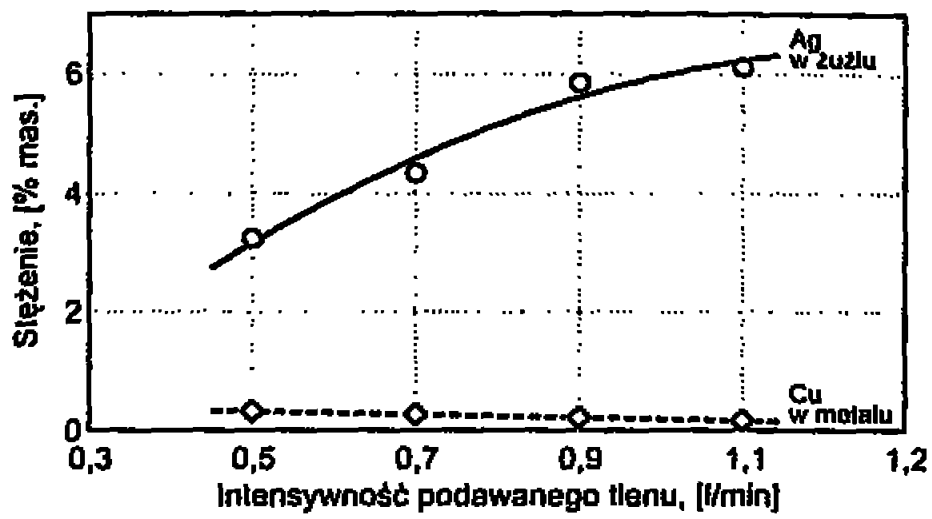
gdzie K – jest stałą równowagi reakcji (2.101).

W tym przypadku można przyjąć następujące uproszczenia: $(\%Ag)_{Ag} \approx 100$, $\gamma_{Ag} \approx 1$, $\Sigma n_{\text{srebro}} \approx 100/107{,}87 = 0{,}927$. Wobec tego stężenie srebra w żużlu będzie równe:

$$(\%Ag)_{\text{żużel}} = 101{,}3\frac{\sum n_{\text{żużel}} K a_O^{0,5}}{\gamma_{AgO_{0,5}}} = k\frac{a_O^{0,5}}{\gamma_{AgO_{0,5}}} \tag{2.103}$$

gdzie $k = 101{,}3\Sigma n_{\text{żużel}} K$ – stała.

Zawartość srebra w żużlu jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z aktywności tlenu w rafinowanym metalu i odwrotnie proporcjonalna do współczynnika aktywności $AgO_{0,5}$ w żużlu. W końcowych etapach rafinacji ogniowej srebra trzeba się liczyć ze zwiększonymi stratami tego metalu w żużlu, jeśli naszym priorytetem będzie nadmierne obniżenie zawartości domieszek srebra. Dobrym przykładem ilustrującym powyższe stwierdzenie jest usuwanie miedzi ze srebra, co ilustruje rysunek 2.25.



Rys. 2.25. Zależności pomiędzy zawartością miedzi w srebrze i srebra w żużlu od stopnia natlenienia metalu [32]. Czas natlenienia stopu był stały i wynosił 15 minut

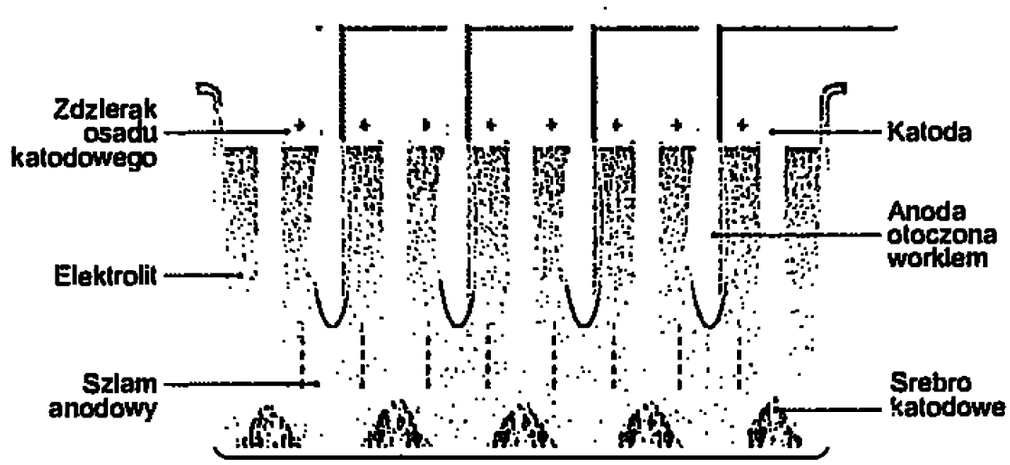
Jak łatwo zauważyć niewielkiemu spadkowi stężenia miedzi w rafinowanym srebrze towarzyszy znaczący wzrost strat srebra w żużlu, który w tym przypadku składał się z boraksu ($Na_2B_4O_7$) i krzemionki (SiO_2) zmieszanych w stosunku 3:1. Drugim czynnikiem wpływającym na wielkość strat srebra w żużlu jest wielkość współczynnika aktywności tlenku srebra ($\gamma_{AgO_{0,5}}$). Straty srebra w żużlu będą tym większe im niższą wartość będzie miał $\gamma_{AgO_{0,5}}$. Niestety brak jest w literaturze danych dotyczących właściwości termodynamicznych ciekłego tlenku srebra ($Ag_2O = 2AgO_{0,5}$), ponieważ ulega on dekompozycji już w temperaturze 300 °C. Natomiast tlenek srebra rozpuszczony w fazie tlenkowej wykazuje znacznie większą stabilność. Graniczna wartość współczynnika aktywności tlenku srebra ($\gamma^0_{AgO_{0,5}}$) w tlenku ołowiu o temperaturze 1000 °C wynosi 0,65 [29], co świadczy o jego stosunkowo dużej stabilności w żużlu Ag_2O – PbO. Ale już współczynnik aktywności tlenku srebra ($\gamma_{AgO_{0,5}}$) w układzie Cu_2O – Ag_2O wykazuje bardzo małą wartość [33], co świadczy o bardzo dużej stabilności tlenku srebra w tym układzie. Tak mała wartość współczynnika aktywności ($\gamma_{AgO_{0,5}}$) sprawia, że rozpuszczalność srebra w tlenku miedzi jest bardzo duża. Z tego powodu wstępną operacją otrzymywania srebra ze szlamów anodowych jest usuwanie miedzi. Obecność miedzi w topionych szlamach zwiększa straty srebra w żużlu powstałym po ich stopieniu.

2.11.2. Rafinacja elektrolityczna srebra

Następnym etapem oczyszczania srebra jest jego rafinacja elektrolityczna w elektrolizerach Moebiusa lub Balbacha-Thuma. Anody srebrne są otoczone workiem (elektrolizery Moebiusa), którego zadaniem jest wyłapywania szlamów zawierających złoto oraz platynowce. Elektrolit stanowi roztwór $AgNO_3 + HNO_3 + H_2O$. Typowy elektrolit zawiera 200 g/l $AgNO_3$ i 30 g/l HNO_3, przy pH ~2. W procesie elektrorafinacji srebra używa się katod wykonanych z czystego srebra lub stali kwasoodpornej. Jeśli katody będą ze stali kwasoodpornej, to osadzające się srebro jest co pewien czas zdzierane ręcznie lub za pomocą specjalnego urządzenia. Po pewnym czasie musimy wymienić anody, przy czym złom anodowy jest przetapiany razem ze srebrem surowym na nowe anody.

Srebro elektrolityczne jest wysokiej czystości (>99,99% Ag) i wymaga jedynie usunięcia elektrolitu przez mycie w gorącej wodzie. Uzyskany szlam anodowy jest myty dużą ilością gorącej wody. Jeśli w otrzymanym szlamie oprócz złota znajdują się także platynowce, to topimy go na anody potrzebne w procesie elektrorafinacji złota. Jeśli szlam nie zawiera platynowców, to wystarczy go tylko przetopić, aby otrzymać złoto. Srebro ze zużytego elektrolitu cementujemy za pomocą żelaza, aluminium lub cynku.

W procesie elektrorafinacji srebra używamy dwóch typów elektrolizerów. Najpopularniejszy jest elektrolizer Moebiusa, w którym anody i katody umieszczone są w pozycji pionowej. Schemat elektrolizera do rafinacji srebra ilustruje rysunek 2.26.



Rys. 2.26. Schemat elektrolizera Moebiusa do elektrorafinacji srebra

Proces rafinacji elektrolitycznej prowadzony jest w taki sposób, że do każdej wanny wkładane są anody, umieszczone wewnątrz worków filtracyjnych oraz katody, których jest o jedną więcej niż anod. Po włożeniu wszystkich katod i anod do elektrolizera

napełnia się go elektrolitem i rozpoczyna rafinację. Schematycznie elektrolizer do elektrorafinacji srebra można przedstawić w postaci:

$$\text{Anoda} \mid AgNO_3,\ HNO_3,\ H_2O \mid \text{Katoda} \tag{2.104}$$

Elektrolit ulega dysocjacji zgodnie z następującymi reakcjami:

$$AgNO_3 = Ag^+ + NO_3^- \tag{2.105}$$

$$H_2O = H^+ + OH^- \tag{2.106}$$

Na katodzie zachodzi reakcja osadzania srebra:

$$Ag^+ + e^- = Ag \tag{2.107}$$

Natomiast w pewnych warunkach na katodzie mogą zachodzić reakcje uboczne:

$$H^+ + e^- = 0{,}5H_2 \tag{2.108}$$

$$2NO_3^- + 4H^+ + 2e^- = 2NO_2 + 2H_2O \tag{2.109}$$

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O \tag{2.110}$$

Wydzielenie wodoru na katodzie jest teoretycznie możliwe przy bardzo niskich stężeniach jonów srebra w elektrolicie, natomiast rozkład na katodzie jonu NO_3^- zachodzi w normalnych warunkach bardzo wolno. Reakcje rozkładu jonu NO_3^- mogą mieć pewne znaczenie w przypadku dużych stężeń kwasu azotowego. Zasadniczą reakcją na anodzie jest roztwarzanie srebra metalicznego:

$$Ag = Ag^+ + e^- \tag{2.111}$$

Na anodzie możliwe są również reakcje uboczne przy znacznym spadku stężenia jonów srebra:

$$H_2O = 2H^+ + 0{,}5O_2 + 2e^- \tag{2.112}$$

$$2NO_3^- = N_2O_5 + 0{,}5O_2 + 2e^- \tag{2.113}$$

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3 \tag{2.114}$$

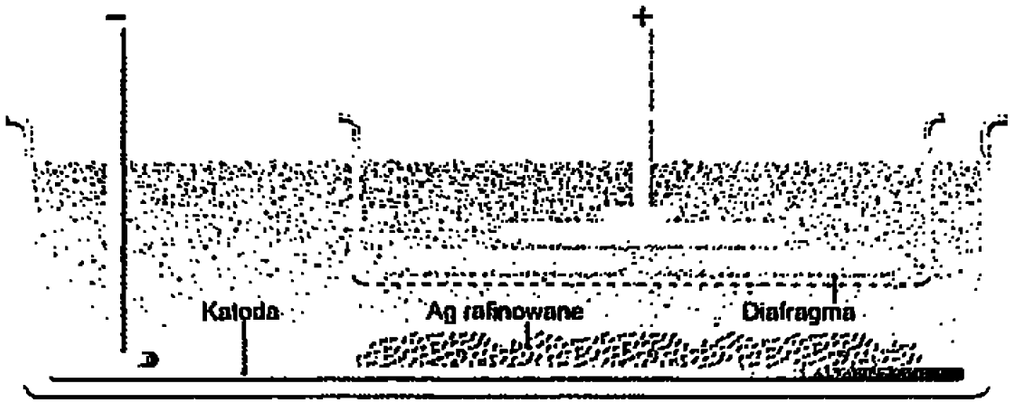
Wydzielanie się tlenu na anodzie jest mało prawdopodobne z uwagi na wyższy potencjał normalny tlenu niż srebra (2,23–0,8 V). Natomiast rozkład anionu NO_3^- w warunkach procesu jest tak wolny, że jedyną reakcją jest praktycznie roztwarzanie

srebra. Oznacza to, że teoretycznie proces elektrorafinacji mógłby zachodzić przy potencjale zerowym natomiast rzeczywiste napięcie na wannie wynosi 1–2,25 V.

Prąd płynący przez elektrolizer ma natężenie 1200–1300 A, a jego gęstość 1050 A/m^2. Temperatura elektrolitu w trakcie procesu wynosi 55 °C, a proces elektrorafinacji trwa około 20 godzin. Następnie opróżnia się elektrolizer ze srebra. Srebro katodowe zbierane jest w zbiornikach przesiewania, a następnie płukane gorącą wodą, aby usunąć elektrolit. Po tej operacji srebro jest suszone przez przedmuchiwanie gorącym powietrzem, a następnie wsypywane do zbiornika. W czasie procesu cały czas kontroluje się skład (Ag, Cu, Pb, NO_3^-) i pH elektrolitu.

Korektę składu elektrolitu wykonuje się co 72–96 godzin przez wycofanie z obiegu części elektrolitu i wprowadzenie do obiegu uzupełniającej ilości $AgNO_3$ i wody. Wycofany elektrolit poddaje się procesowi oczyszczania, przy czym pierwszym etapem jest cementacja srebra za pomocą proszku miedzianego. Szlam, który tworzy się podczas elektrorafinacji srebra, zawiera pierwiastki bardziej szlachetne aniżeli srebro, a więc złoto, platynę, pallad i inne platynowce. Po trzech cyklach anodowych, szlam jest wybierany z worków, a worki przemywane i po sprawdzeniu powtórnie wykorzystane do elektrolizy.

Inne rozwiązanie prezentuje elektrolizer Bałbacha-Thuma (rys. 2.27), w którym anody są umieszczone w pozycji horyzontalnej i oddzielone tkaniną rozciągnięta na specjalnej konstrukcji wykonanej z drewna lub plastyku. Katodą jest blok grafitowy umieszczony na dnie elektrolizera.



Rys. 2.27. Elektrolizer Bałbacha-Thuma do elektrorafinacji srebra

W elektrolizerze Moebiusa kryształy srebra formują się na katodzie i muszą być co pewien czas usuwane, przy czym anody są odlewane. Anody posiadają specjalne ucha do zawieszania na drążkach, które doprowadzają prąd. Anoda znajduje się w worku wykonanym ze specjalnej tkaniny, która zatrzymuje cząstki szlamów anodowych.

Spora część anody (–25%) pozostaje w procesie elektrorafinacji nieroztworzona i musi być ponownie przetopiona, co podraża produkcję. Natomiast zaletą tego rozwiązania jest to, że odległość pomiędzy anodą i katodą jest relatywnie mala, co sprawia, żc napięcie elektryczne miedzy anodą i katodą jest mniejsze, a co za tym idzie oszczędza się energię elektryczną.

Elektrolizer Balbacha-Thuma posiada jedną bezsporną zaletę, a mianowicie brak jest jakichkolwiek ograniczeń co do ksztaltu i wielkości anod, między innymi może to być zlom o różnym ksztalcie.

W obu elektrolizerach musimy rozwiązać wiele problemów, takich jak polaryzacja anodowa, na którą wplywają różne czynniki (gęstość prądowa, sklad elektrolitu i jego temperatura, ilość i rodzaj domieszek).

Oplacalność elektrorafinacji srebra będzie zależeć od wielu czynników. Jeśli mamy dla przykladu metal, który zawiera 50% Ag + 50% Cu, to musimy rozważyć wiele opcji.

- można dodać miedzi i otrzymać anody zawierające 96% Cu, z których otrzymamy miedź katodową i szlam zawierający srebro;
- można dodać czystego srebra i odlać anody zawierające 98% Ag, a następnie przeprowadzić elektrorafinację srebra;
- można rozdzielić srebro od miedzi na drodze chemicznej.

Niektóre firmy oferują sprzęt do elektrorafinacji, ale jest on zazwyczaj bardzo drogi w porównaniu z jego rzeczywistą wartością i właściwie jest przeznaczony do nakladania warstw metali szlachetnych na przedmioty codziennego użytku, a nie do elektrorafinacji.

Azotan srebra potrzebny do procesu elektrorafinacji srebra, który można nabyć w handlu, jest 3–4 razy droższy od materialów, z których jest syntezowany, stąd oplaca się wytwarzać go we wlasnym zakresie. Otrzymany azotan srebra można następnie oczyścić przez wielokrotną krystalizację.

2.11.3. Chemiczna metoda rafinacji srebra

W przypadku gdy naszym celem będzie rafinacja malych ilości srebra, można zastosować metodę rafinacji chemicznej. Metoda chemiczna polega na przetopieniu otrzymanego srebra, jego granulacji, a następnie rozpuszczeniu go w kwasie azotowym lub siarkowym. Kwas siarkowy jest bardziej odpowiedni, jeśli w stopie znajdują się inne metale szlachetne (Au, Pt, Pd, ...), ponieważ metale te nie rozpuszczają się w kwasie siarkowym i w całości przechodzą do osadu. Przy zastosowaniu kwasu azotowego(V) musimy się liczyć z częściowym przechodzeniem tych metali do roztworu. Do otrzymanego roztworu dodajemy soli kuchennej i strącamy AgCl, który możemy zredukować do srebra metalicznego. Możliwa jest modyfikacja metody chemicznej, która polega na tym, że po otrzymaniu chlorku srebra nic redukujemy go, ale rozpuszczamy w zasadzie amonowej (NH_4OH). Po przesączeniu otrzymanego roztworu, wytrącamy

z niego ponownie AgCl, przez dodanie kwasu solnego. Natomiast w przypadku gdy produktem pośrednim jest srebro cementacyjne, istnieje możliwość jego ponownego rozpuszczenia w kwasie azotowym, a następnie strącenia z otrzymanego roztworu chlorku srebra. Każde powtórzenie tych operacji sprawia, że srebro staje się czystsze.

2.12. Odlewanie srebra

Rafinowane srebro zawierające co najmniej 99,99% Ag przetapia się w piecu indukcyjnym i odlewa do form grafitowych w postaci gąsek o wadze około 30 kg lub granuluje. Topienie srebra można prowadzić także w elektrycznym piecu oporowym o kontrolowanej atmosferze.

Literatura

[1] Habashi F.: *Handbook of Extractive Metallurgy*, vol. III, Wiley-VCH, 1997, 1216–1267

[2] Kucharski M., Fima P.: *The Surface Tension and Densities of Ag-Bi, Ag-Sn and Bi-Sn alloys*, Monatshefte für Chemie, 136, 2005, 1841–1846

[3] Gebhardt E., Becker M.: *Über die innere Reibung flüssiger Gold-Silber-Legierungen*, Z. Metallkd., 42, 1951, 111–116

[4] Paulo A., Szulugaj J.: *Srebro w ostatniej dekadzie XX wieku*, Przegląd Geologiczny, 44(9), 1996, 869–878

[5] Massalski T.B.: *Binary Alloy Phase Diagram*, ASM International, vol. 1, 1990, 43–45

[6] Deitz G.A., Halpern J.: *Reaction of Silver With Aqueous of Cyanide and Oxygen*, Transactions AIME, Journal of Metals, September 1953, 1109–1106

[7] Luna R.M., Lapidus G.T.: *Cyanidation kinetics of silver sulfide*, Hydrometallurgy 56, 2000, 171–188

[8] Ornelas J., Marquez M., Genesca J.: *Cementation kinetics of an industrial solution of $Ag(CN)_2^-$ with granular spherical zinc in a vibrating reactor*, Hydrometallurgy 47, 1998, 217–229

[9] Whitney J.W.: *Recycling used photographic chemicals into high quality fertilizer*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. Steward D.L., Stephens R. and J.C. Daley TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2000, 711–721

[10] Kimbrough D.E., Wong Ph. W., Biscoe J., Kim J.: *A critical review of photographic and radiographic silver recycling*, Journal of Solid Waste Technology and Management, vol. 23, November 1996, 197–207

[11] *Precious Metals 1983*, Proceedings of the 7th International Precious Metals Conference Ed. David A. Reese Pergamon Press Inc. 1994

[12] Chatelut M., Gobert E., Vittori O.: *Silver electrowinning from photographic fixing solutions using zirconium cathode*, Hydrometallurgy 54, 2000, 79–90

[13] Syed S., Suresha S., Sharma L.M., Syed A.A.: *Clean technology for the recovery of silver from processed radiographic films*, Hydrometallurgy 63, 2002, 277–280
[14] Sathaiyan N., Adaikkalam P., Abdul Kader J.A.M., Visvanathan S.: *Recovering silver from Photographic Process Wastes*, JOM, October 1990, 38–40
[15] Ajiwe V.I.E., Anyadiegwu: *Recovery of silver from industrial wastes, cassava solution effects*, Separation and Purification Technology, 18, 2000, 89–92
[16] Green J.K.: *United States Patent Nr 5, 620, 834*, Apr. 15, 1997
[17] Fournier J.G.: *United States Patent Nr 5, 626, 816*, May 6, 1997
[18] Ludvigsson B.M., Larsson S.R.: *Anode Slimes Treatment: The Boliden Experience*, JOM, April 2003, 41–44
[19] Hansen M., Anderko K.: *Constitution of Binary Alloys*, New York, McGraw-Hill, 1958
[20] Chen T.T., Dutrizac J.E.: *A mineralogical study of the deportment and reaction of silver during copper elektrorefining*, Metall. Trans., 20B, 1988, 345–361
[21] Hancock P.J., Wang Z., Evans P.G., Harris R.: *Vacuum Dezincing of Silver Crusts*, Canadian Metall. Q., 30(1), 1991, 7–14
[22] Davey T.R.A., Bied-Charreton B.: *Davey Desilverizing Process at Penarroya's Noyelles-Godault Lead Refinery*, Journal of Metals, August 1983, 37–41
[23] Gómez-Acebo T.: *Thermodynamic assessment of the Ag-Zn system*, Calphad, vol. 22, 1998, 203–220
[24] Karakaya I., Thompson W.T.: *The Ag-Pb (Silver-Lead) System*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, vol. 8, 1987, 326–398
[25] Moser Z., Zabdyr L., Salawa J., Zakulski W.: *The Pb-Zn (Lead – Zinc) System*, J. Phase Equilibria, 15, 1994, 643–649
[26] Kucharski M., Acuna C.: *Thermodynamic Properties of Multi-component Solutions*, Arch. Metallurgy, 41(1996) 271
[27] Swinbourne D.R., Yan S., Hoang G., Higgins D.: *Thermodynamic modeling of cupellation: activity of $AgO_{0.5}$ in molten PbO at 1000 °C*, Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min. Metall. C) vol. 112, 2003, C69–C74
[28] Mori Y., Kii N., Kusakabe T., Tsugita Y.: *The Application of Oxygen Sensors to the Process Control of Cupellation*, Shigen-to Sozai, vol. 110, 1994, 619–624
[29] Knight R.P.: *Further applications of the bottom blown oxygen converter*, International Symposium on Injection in Process Metallurgy, Ed. T. Lehner, P.J. Koros and V. Ramchandran, The Minerals, Metals, Metals & Materials Society, 1991, 335–346
[30] *Patent DE-PS 20 59 235* (Degussa)
[31] Jung V.: *Recovery of Precious Metals from Lead Bullion*, Journal of Metals, October (1981), 42–44
[32] Pickels C.A., Toguri J.M.: *Oxygen refining of silver-copper alloys*, Trans. Inst. Min. Metall., vol. 104, 1996, C162–C168
[33] Pickles C.A.: *Selective Oxidation of Copper from Liquid Copper-Silver Alloys*, Metall. Mater. Trans. B, 29B, 1998, 39–50

Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału

Piekles C.A., Toguri J.M.: *Pyrometallurgical recovery of metallic silver from silver halides and silver sulphate*, Trans. Instn Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.), 95, June 1986, C89–C94

Aral K., Sanuki S., Minaml N., Sunada S.: *Silver Recovery from Oxidative Leaching Residue of Copper Anode Slime*, Materials Transactions, JIM, vol. 30, 1989, 165–174

Rankin W.J., Barbante G.G., Swinbourne D.R.: *Laboratory-scale smelting of copper-anode slimes*, Trans. Instn Min. Metall., 104, May–August, 1995, C59–C69

Zouboulis A.I.: *Silver recovery from aqueous streams using ion flotation*, Minerals Engineering Vol. 8(12), 1995, 1477–1488

Pickles C.A.: *The reduction of Miller chlorides with sodium silicate and carbon*, Minerals Engineering, vol. 8(9), 1995, 1049–1067

Szczygieł Z., Lara C., Escobedo S., Mendoza O.: *The Direct Reduction of Sulfide Minerals for the Recovery of Precious Metals*, JOM, 1998 April, 55–59

Pickles C.A.: *Selective Oxidation of Copper from Liquid Copper-Silver Alloys*, Metali. Materials Trans. vol. 29B, February 1998, 39–51

Lamontagne M., Pickles C.A., Toguri J.M.: *Effect of oxygen on the Cu-Cu_2Se-Ag system*, Materials Engineering, vol. 12(12), 1999, 1441–1457

Paiva A.P.: *Silver ion extraction reactions by dibutylthiourea (DBT) or disulfirm (DSF) from concentrated chloride solutions*, EPD Congress 2001, Ed. P.R. Taylor, TMS, 2001, 665–673

Kaczmarczyk R.: *Rozdział ołowiu i miedzi na etapie redukcji w piecu Kaldo*, III Konferencja „Metale Szlachetne" Zakopane-Kościelisko 3–5 październik 2002, 121–128

Avramović L., Stanković D., Marinković J.: *Obtaining of Silver from Saturated silver Electrolite*, Rudy Metale r. 48, 2003, 308–309

Perez-Tello M., Prieto-Sanchez M.R., Rodriguez-Hoyos O., Sanchez-Corrales V.M.: *A kinetic Model for the Oxidation of Selenium and Tellurium in an Industrial Kaldo Furnace*, JOM, 2004 December, 52–54

Quinet P., Proost J., Van Lierde A.: *Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes*, Minerals & Metallurgical Processing, vol. 22(1), February 2005, 17–22

Marinković J., Korać M., Kamberovlć Ž., Matić I.: *Recycling of silver from exposed X-ray films*, Acta Metallurgica Slovaca, 12, 2006, 262–268

3. Recykling złota

Przyjmuje się, że pierwszym metalem z którego człowiek zaczął robić użytek było złoto, co miało miejsce około 8000 lat przed naszą erą. Ale prawdziwą karierę zrobiło złoto w Egipcie, czego najlepszym przykładem są wyroby ze złota znalezione w grobowcu faraona Tutanchamona. Nie jest wiadomo, skąd złoto pojawiło się w Egipcie po raz pierwszy; przypuszcza się że z Sudanu. Być może złoto to zostało odebrane sąsiadom Egiptu podczas licznych wojen prowadzonych przez to państwo. To zresztą stało się w następnych wiekach regułą, i tak dla przykładu Aleksander Wielki zdobył znaczne ilości złota w wyniku wypraw na subkontynent indyjski. Pierwsze złote monety datuje się na 600 lat przed naszą erą. Jednakże dobrze zorganizowana produkcja złota zaczęła się dopiero w XVIII wieku w różnych miejscach, począwszy od Rosji (Ural, Syberia) poprzez obie części Ameryki do Australii. Największe jednak pokłady złota znaleziono w Afryce Południowej pod koniec XIX wieku i od tego czasu produkcja złota tego kraju rosła praktycznie bez przerwy. Produkcja złota na świecie w ostatnich latach kształtowała się następująco: 1993 – 2124,9 Mg; 1994 – 2139,9 Mg; 1995 – 2096,5 Mg; 1996 – 2130,4 Mg; 1997 – 2265,7 Mg; 1998 – 2550,9 Mg. Obecna wielkość produkcji złota oceniana jest na 2600 Mg [1].

3.1. Właściwości fizyczne i chemiczne złota

Liczba atomowa złota wynosi 79, a masa atomowa 196,96654. Pierwiastek ten posiada tylko jeden naturalny izotop ^{197}Au. Złoto należy do 11 grupy układu okresowego (miedziowce), a jego konfiguracja elektronowa to $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^{1}$. Orbitale powłok wewnętrznych mają konfigurację ksenonu, natomiast powłoka zewnętrzna 4f została zapełniona 14 elektronami, a powłoka 5d przez 10 elektronów. Natomiast powłoka 6s posiada jeden niesparowany elektron. Stąd złoto w większości związków występuje na +1 i + 3 stopniu utlenienia. Tabela 3.1 zawiera niektóre właściwości fizyczne złota.

Złoto krystalizuje w sieci A1 i jest tak bardzo miękkim metalem, że można go walcować do tak cienkich folii, że przepuszczają światło.

Tabeln 3.1

Właściwości fizyczne złota

Właściwość złota	Wartość	Literatura
Temperatura topienia	1064,4 °C	[2]
Temperatura wrzenia	2857 °C	
Gęstość w 20 °C	19,3 g/cm^3	
Prężność par w 1064.4 °C	0,002 Pa	
Przewodność elektryczna w 0 °C	$0{,}452 \cdot 10^6 (\Omega \cdot cm)^{-1}$	
Przewodność cieplna w 0 °C	3,14 $W \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}$	
Ciepło właściwe w 0 °C	0,128 $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	
Ciepło topienia w 0 °C	12,7 kJ/mol	
Ciepło parowania	334,4 kJ/mol	
Wytrzymałość na rozciąganie	127,5 N/mm^2	

Złoto nie reaguje w normalnych warunkach z wodą, powietrzem, azotem, wodorem, chlorem, jodem, siarką i siarkowodorem. Kwasy siarkowy(VI), solny, fluorowodorowy, fosforowy(V), azotowy(V) (z wyjątkiem bardzo stężonego) oraz praktycznie wszystkie kwasy organiczne nie rozpuszczają złota. Natomiast jeśli do kwasu solnego dodamy czynnika utleniającego (kwas azotowy(V), chlorowce, nadtlenek wodoru, kwas chromowy(VI)) to wówczas złoto jest rozpuszczalne.

Złoto rozpuszcza się także w roztworach cyjanków metali alkalicznych w obecności tlenu lub środka utleniającego (bromocyjan, kwas tetronitrobenzoesowy 4-(NO_2)-C_6H_4-COOH). Złoto jest również rozpuszczane przez tiosiarczan(VI) sodu w obecności tlenu oraz przez roztwory peroksodisiarczanów(VI) metali alkalicznych ($K_2S_2O_8$). Stopione wodorotlenki metali alkalicznych nie atakują złota przy braku czynników utleniających. Złoto reaguje bardzo gwałtownie z nadtlenkami metali alkalicznych (KO_2,NaO_2), tworząc złociany. Sumaryczne reakcje zachodzące w procesach rozpuszczania złota są następujące:

$$Au + 4HCl + HNO_3 = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O \qquad (3.1)$$

$$2Au + 2HCl + 3Cl_2 = 2H[AuCl_4] \qquad (3.2)$$

$$Au + 4HCl + 2H_2O_2 = H[AuCl_4] + \frac{7}{2}H_2O + \frac{1}{4}O_2 \qquad (3.3)$$

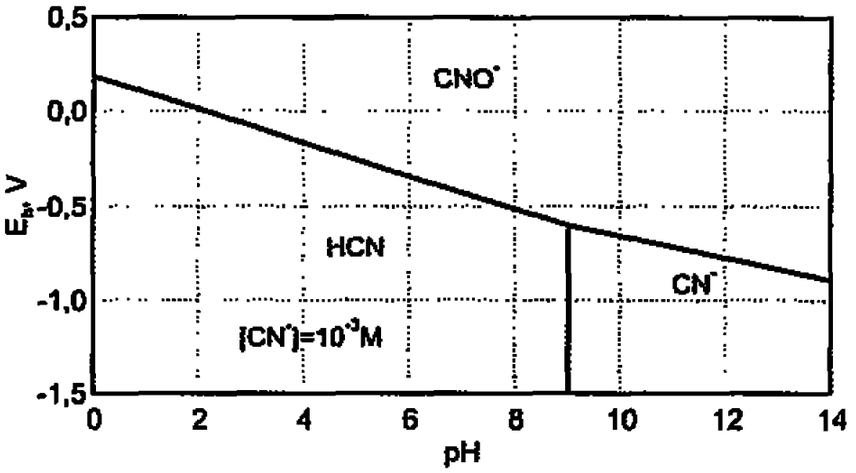
Sumaryczną reakcję ługowania cyjankowego reprezentuje reakcja Elsnera:

$$4Au + 8KCN + O_2 + 2H_2O = 4K[Au(CN)_2] + 4KOH \qquad (3.4)$$

Źródłem jonów cyjankowych (CN^-) może być także cyjanek sodu lub wapnia. Trzeba jednak pamiętać, że przy stosowaniu roztworów cyjankowych należy zachować szczególne środki ostrożności. Jony cyjankowe hydrolizują w roztworach wodnych z wytworzeniem niezwykle toksycznego cyjanku wodoru (HCN):

$$CN^- + H_2O = HCN + OH^- \qquad (3.5)$$

Z powyższej reakcji wynika, że zjawisku temu możemy zapobiec, utrzymując wysokie pH, które dla bezpieczeństwa powinno być większe od 10 (rys. 3.1). Jest to główny powód, dla którego wszelkiego rodzaju ługowania za pomocą cyjanków należy koniecznie prowadzić przy wysokim pH (pH ≥ 10). Jednakże zbyt wysokie pH hamuje szybkość roztwarzania złota w wyniku wystąpienia w tych warunkach zjawiska pasywacji. Zużyte roztwory cyjankowe można stosunkowo łatwo neutralizować przez ich utlenianie (rys. 3.1), w wyniku czego tworzą się nietoksyczne cyjaniany (np. $Me^{(I)}CNO$).



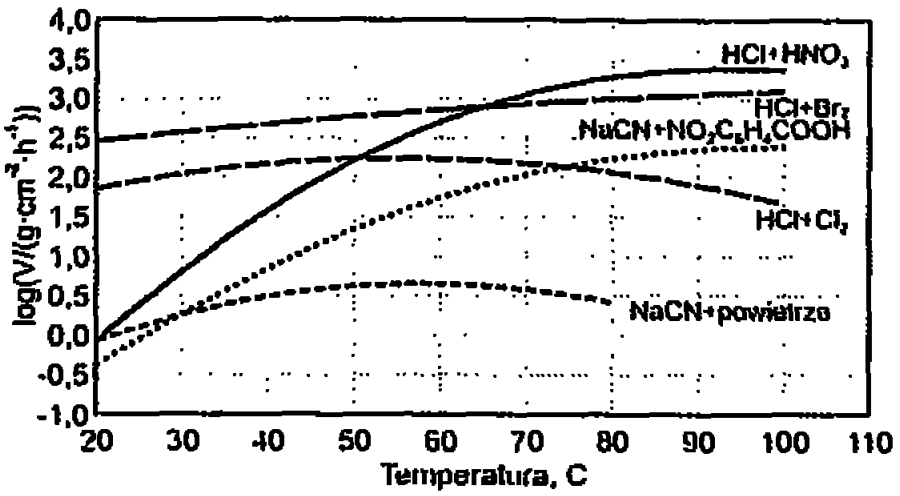
Rys. 3.1. Wykres równowag układu $CN^- - H_2O$ w temperaturze 25 °C [3]

Mimo licznych teorii na temat rozpuszczania złota w roztworach cyjankowych [3], równanie Elsnera wydaje się najbardziej zbliżone do rzeczywistości. W alkalicznych roztworach cyjankowych najbardziej stabilnym kompleksem złota jest kompleks anionowy $Au(CN)_2^-$. Proces rozpuszczania złota w alkalicznych roztworach cyjankowych jest procesem wolnym, mimo stosowania czystego tlenu do natleniania roztworu ługującego.

Złoto można także rozpuszczać w amoniakalnym roztworze tiosiarczanu(VI) sodu przy udziale tlenu:

$$4Au + 8Na_2S_2O_3 + O_2 + 2H_2O = 4Na_3[Au(S_2O_3)_2] + 4NaOH \qquad (3.6)$$

Czas ługowania musi być jednak ograniczony do 4–4,5 godzin, gdyż po tym czasie tiosiarczan(VI) sodu traci swoją aktywność i stopień wyługowania złota ulega obniżeniu [4]. Rysunek 3.2 ilustruje szybkość roztwarzania złota (V) w różnych odczynnikach w funkcji temperatury.



Rys. 3.2. Porównanie szybkości (V) rozpuszczania się złota w różnych roztworach od temperatury

Rysunek 3.2 uwidacznia bardzo duże różnice (skala logarytmiczna!) w szybkości roztwarzania się złota w zależności od rodzaju roztworu ługującego i temperatury. Szybkość rozpuszczania się złota jest największa w przypadku wody królewskiej w podwyższonych temperaturach, przy czym z porównywalną szybkością roztwarza się złoto w kwasie solnym w obecności bromu ($HCl + Br_2$). Natomiast najwolniej rozpuszcza się złoto w alkalicznym roztworze cyjanowym natlenianym za pomocą powietrza.

Złoto jest obojętne w stosunku do fosforanów i boranów metali alkalicznych oraz w stosunku do soli metali alkalicznych i kwasów mineralnych i dlatego te substancje są często używane jako żużle rafinacyjne w procesach usuwania domieszek ze złota. Chlor (suchy) reaguje ze złotem, tworząc chlorek złota(III) $AuCl_3$.

Złoto tworzy z cynkiem, ołowiem i miedzią roztwory, w których występują związki międzymetaliczne, co oznacza, że są to roztwory o ujemnym odchyleniu od prawa Roulta. I tak dla przykładu cynk służy do usuwania złota z ołowiu (proces Parkesa). Rtęć z kolei rozpuszcza złoto już w temperaturze pokojowej tworząc amalgamat, przy czym rtęć można z takiego stopu odpędzić w wysokiej temperaturze. Własność ta jest wykorzystywana do otrzymywania złota w procesie amalgamacji.

3.2. Związki złota

Prawie we wszystkich związkach złota występują na +1 (AuCl, Au_2S) lub +3 (Au_2O_3, $Au(OH)_3$, $HAuCl_4$) stopniu utlenienia, przy czym znane są także związki,

w których złoto występuje na +2 i +5 stopniu utlenienia. Związki złota są używane do dekorowania wyrobów ceramicznych i szklanych oraz odgrywają pewną rolę w preparatyce chemicznej. Do tych związków zaliczamy: $AuCl_3$, AuCl, $Au(OH)_3$, AuO(OH), Au_2O_3, Au_2S, AuS, Au_2S_3, AuCN.

Chlorek złota(I). AuCl jest nietrwały i można go otrzymać w wyniku ostrożnego ogrzewania $AuCl_3$ w temperaturach nieprzekraczających 185 °C.

$$AuCl_3 = AuCl + Cl_2 \tag{3.7}$$

W stężonych roztworach chlorków metali AuCl rozpuszcza się i tworzy kompleks anionowy:

$$AuCl + Cl^- = [AuCl_2]^- \tag{3.8}$$

Anion ten także nie jest trwały i stosunkowo szybko rozkłada się z wydzieleniem się złota metalicznego:

$$3[AuCl_2]^- = 2Au + [AuCl_4]^- + 2Cl^- \tag{3.9}$$

Siarczek złota(I). Au_2S można otrzymać, przepuszczając siarkowodór przez kwaśny roztwór dicyjanozłocienia(I) potasu $K[Au(CN)_2]$:

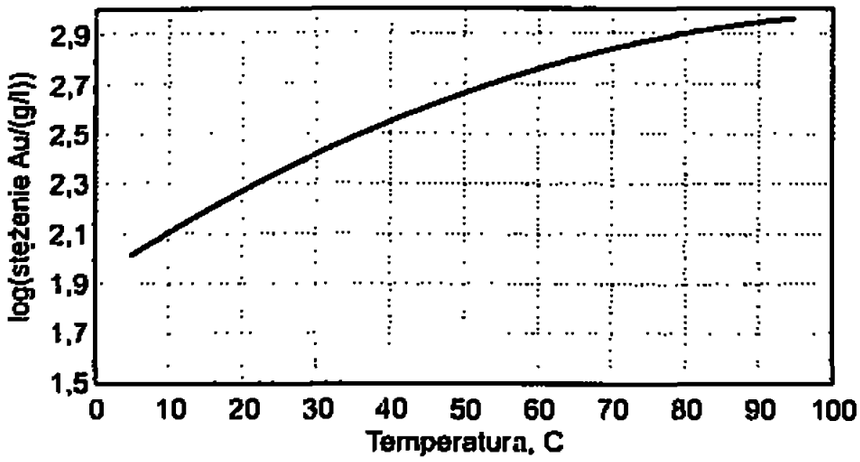
$$2K[Au(CN)_2] + H_2S = Au_2S + 2KCN + 2HCN \tag{3.10}$$

Reakcja ta zachodzi przy dużym nasyceniu roztworu siarkowodorem. W praktyce, najczęściej stosowanymi związkami złota są związki cyjanowe, które można uzyskać w wyniku zachodzenia reakcji Elsnera:

$$4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH \tag{3.11}$$

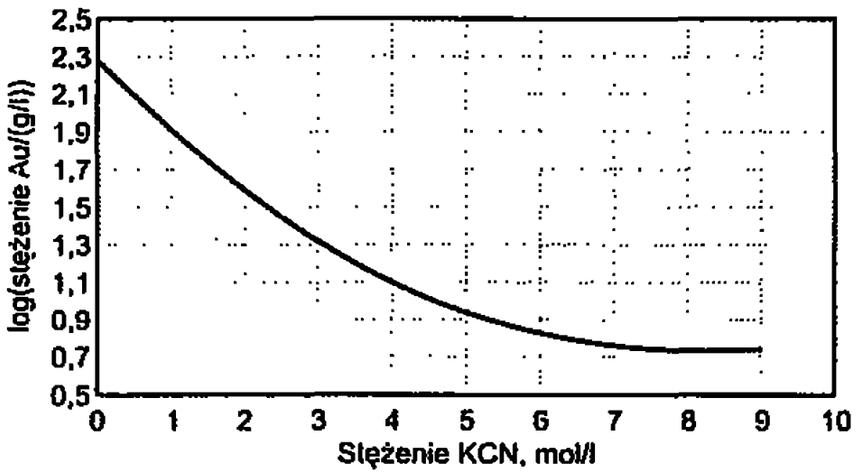
Reakcja ta jest także wykorzystywana do ługowania złota z rud.

Dicyjanozłocian(I) potasu. $K[Au(CN)_2]$ tworzy bezbarwne kryształy, łatwo rozpuszczalne w wodzie i alkoholu, a nierozpuszczalne w acetonie i eterze. Rozpuszczalność tego związku silnie zależy od temperatury. Z drugiej strony jego rozpuszczalność w sposób znaczący zależy od stężenia jonów cyjanowych CN^-. Jon kompleksowy $[Au(CN)_2^-]$ nie jest wrażliwy na powietrze lub światło i jest stabilny w roztworach wodnych dla pH > 3. $K[Au(CN)_2]$ służy jako nośnik złota w kąpielach stosowanych do nakładania warstw złota na inne metale na drodze elektrolitycznej. Obecnie, kiedy nakłada się warstwy złota na niektóre styki elementów elektronicznych, zapotrzebowanie na $K[Au(CN)_2]$ bardzo znacznie wzrosło. Ocenia się, że około 1/10 światowej produkcji złota jest zużywana na te cele w przemyśle elektronicznym. Rysunek 3.3 ilustruje bardzo duży wzrost rozpuszczalności $K[Au(CN)_2]$ ze wzrostem temperatury.



Rys. 3.3. Rozpuszczalność dicyjanozłocianu(I) potasu od temperatury

Z drugiej strony jego rozpuszczalność w sposób znaczący zależy od stężenia jonów cyjanowych CN^- ($L_{K[Au(CN)_2]} = [K^+] \cdot [Au^+] \cdot [CN^-]^2$, $L_{KCN} = [K^+] \cdot [CN^-]$), co z kolei ilustruje rysunek 3.4.



Rys. 3.4. Zależność rozpuszczalności dwucyjanozlocianu potasu od koncentracji jonów cyjanowych w temperaturze 20 °C

Siarczan(IV) trisodowy-złoty. $Na_3[Au(SO_3)_2]$ jest niestabilnym związkiem, który nie występuje w stanie czystym, natomiast jest trwały tylko w roztworach alkalicznych o pH > 8,5 nawet w podwyższonych temperaturach. $Na_3[Au(SO_3)_2]$ jest czasem stosowany zamiast $K[Au(CN)_2]$ w roztworach do elektrolitycznego nakładania warstw. Kąpiele te są stosowane w przypadku, gdy nanoszone warstwy powinny być odporne

na rozciąganie, zginanie i ścieranie. Wadą tych kąpieli są uciążliwości podczas ich stosowania, krótki czas użytkowania oraz wysoka cena. Natomiast zaletą tego związku jest jego mała toksyczność. $Na_3[Au(SO_3)_2]$ jest zastępowany przez siarczan(IV) triamonowo-złoty ($(NH_4)_3[Au(SO_3)_2]$), który jest związkiem szczególnie użytecznym w przypadku kąpieli, które służą do nanoszenia bardzo gęstych powłok zawierających Au, Pd i Cu.

Wodorotlenek złota(III). $Au(OH)_3$ można uzyskać, działając na stężony roztwór kwasu tetrachlorozłotowego(III) silną zasadą:

$$H[AuCl_4] + 3NaOH = Au(OH)_3 + 3NaCl + HCl \qquad (3.12)$$

$Au(OH)_3$ jest wykorzystywany do syntezy bardzo użytecznych związków złota(III):

$$Au(OH)_3 + 4HCl = H[AuCl_4] + 3H_2O \qquad (3.13)$$

$$Au(OH)_3 + 4HNO_3 = H[Au(NO_3)_4] + 3H_2O \qquad (3.14)$$

Tlenek złota(III). Au_2O_3 powstaje w wyniku termicznego rozkładu $Au(OH)_3$. $Au(OH)_3$ posiada charakter amfoteryczny i w reakcji z silnymi zasadami tworzy tetrahydroksozlociany(III):

$$Au(OH)_3 + NaOH = Na[Au(OH)_4] \qquad (3.15)$$

Chlorek złota(III). $AuCl_3$ powstaje w wyniku przepuszczania gazowego chloru nad proszkiem złota w temperaturze 240 °C. $AuCl_3$ rozpuszcza się w wodzie, zabarwiając ją na kolor brązowo-czerwony w wyniku utworzenia się kompleksu kwasowego:

$$AuCl_3 + H_2O = H_2[AuOCl_3] \qquad (3.16)$$

Po zakwaszeniu roztworu kwasem solnym, kompleks ulega dekompozycji i powstaje kwas tetrachlorozłotowy(III):

$$H_2[AuOCl_3] + HCl = H[AuCl_4] + H_2O \qquad (3.17)$$

Kwas ten można również otrzymać w wyniku rozpuszczania złota w kwasie solnym, przez który przechodzi gazowy chlor:

$$2Au + 3Cl_2 + 2HCl = 2H[AuCl_4] \qquad (3.18)$$

Kwas tetrachlorozłotowy(III) bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie, alkoholach, eterach i posiada działanie korozyjne. Jest on używany do syntezy związków złota, a także do sporządzania emalii stosowanej w zdobieniu ceramiki.

Potencjał standardowy złota jest wysoki (1,35 V) i dlatego złoto jest tak bardzo łatwo redukować z jego roztworów za pomocą różnych substancji. Złoto może być odzyskiwane z roztworów w procesie elektrolizy, redukcji za pomocą dwuwartościowych jonów żelaza lub wody utlenionej. Oprócz tego reduktorami dla złota mogą być: tlenek siarki(IV) (SO_2), hydrazyna (N_2H_4), kwas szczawiowy ($(COOH)_2$) oraz witamina „C". Jeśli kompleksowy jon złota jest bardzo stabilny, to do redukcji złota należy użyć pyłu cynkowego:

$$2H[AuCl_4] + 3H_2O_2 = 2Au + 8HCl + 3O_2 \tag{3.19}$$

$$2H[AuCl_4] + 3SO_2 + 6H_2O = 2Au + 3H_2SO_4 + 8HCl \tag{3.20}$$

$$2H[AuCl_4] + 3Zn = 2Au + 3ZnCl_2 + 2HCl \tag{3.21}$$

3.3. Stopy złota

W każdym kraju dopuszcza się do obiegu handlowego tylko stopy o określonej zawartości złota. W Polsce wyróżnionych jest sześć cech podstawowych stopów złota, przy czym cechą dodatkową oznacza się stopy o innych niż w tych sześciu zawartościach złota. Rysunek 3.5 ilustruje cechy probiercze, które obowiązują w Polsce. Liczba podana na rysunku oznacza numer próby, co odpowiada określonej zawartość złota w danej próbie. Dla przykładu próba szósta zawiera 333 g złota w stopie o wadze 1000 g, natomiast litery oznaczają urzędy probiercze:

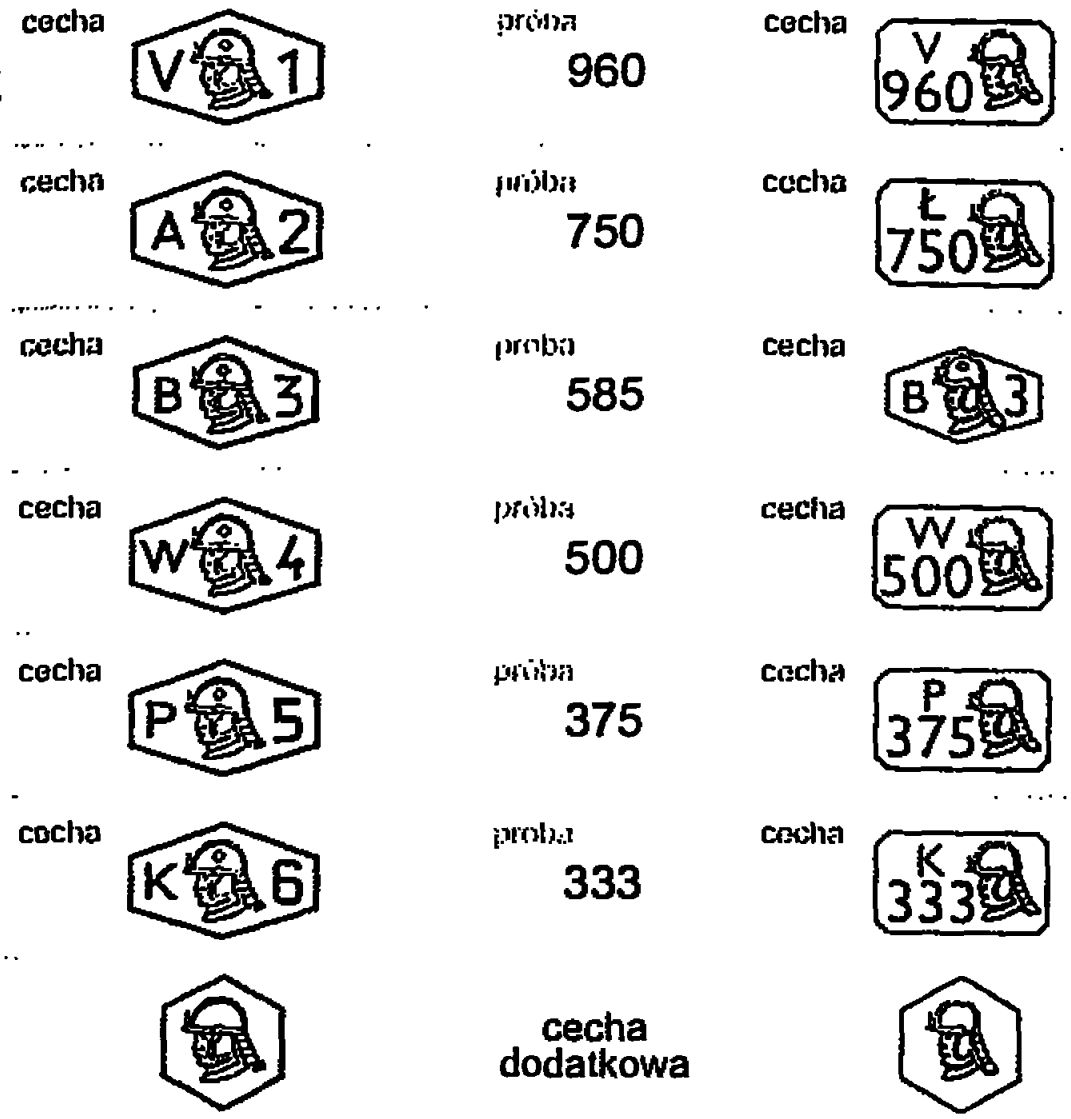
A – Białystok	B – Bydgoszcz
G – Gdańsk	P – Poznań
H – Chorzów	W – Warszawa
K – Kraków	V – Wrocław
L – Łódź	Z – Częstochowa

Zawartość złota w stopach wyrażana jest także w karatach. Jeśli chcemy obliczyć stężenie złota wyrażone w karatach lub odwrotnie, to korzystamy z zależności:

$$x_{karat} = \frac{cecha}{1000} 24 \tag{3.22}$$

$$cecha = \frac{1000 x_{karat}}{24} \tag{3.23}$$

gdzie x_{karat} – stężenie złota wyrażone w karatach.



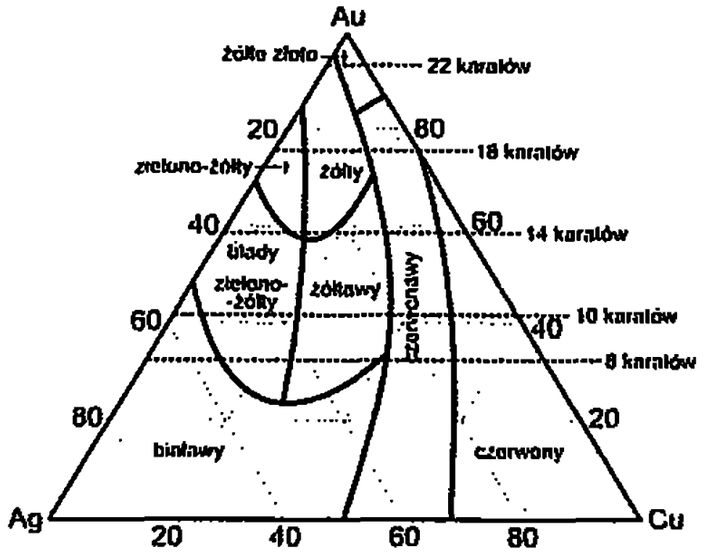
Rys. 3.5. Wzory polskich cech probierczych dotyczące stopów złota. Po lewej stronie cechy probiercze obowiązujące od 05.05.2004. Po prawej stronie cechy probiercze obowiązujące do 05.05.2004

Złoto tworzy stopy z wieloma metalami. Najczęściej stosowane dodatki stopowe to: Ag, Cu, Ni, Pd i Pt. Złoto i wymienione dodatki krystalizują w tej samej sieci płasko centrowanej (A1), dlatego bardzo łatwo tworzą roztwory ciągłe.

3.3.1. Stopy Au-Ag-Cu

Najbardziej popularne stopy używane do wyrobu biżuterii pochodzą z układu Au-Ag-Cu.

Głównymi kryteriami przy doborze dodatków stopowych jest kolor stopu, jego twardość, odporność na korozję, temperatura topienia. W przypadku gdy czynnikiem dominującym jest kolor stopu, to należy posłużyć się wykresem, na którym naniesione są kolory w zależności od składu stopu Au-Ag-Cu (rys. 3.6).



Rys. 3.6. Zależność barwy stopów Au-Ag-Cu od ich składu [2]

W zależności od składu tych stopów zmienia się nie tylko położenie linii likwidus i solidus, ale także położenie i zakres przemiany porządek/nieporządek. Szybkie schłodzenie stopów zawierających 18 karatów złota o temperaturze około 450 °C lub stopów 14-karatowych o temperaturze około 650 °C sprawia, że otrzymany materiał jest jednorodny i łatwy do obróbki mechanicznej. Podgrzanie otrzymanego materiału do temperatury 300 °C sprawia, że jednorodny roztwór stały rozpada się na dwa roztwory α_1 i α_2, przy czym pierwszy (α_1) jest roztworem Au-Ag z niewielką domieszką miedzi, a drugi (α_2) Au-Cu z niewielką domieszką srebra. Zjawisko to uzewnętrznia się w procesie starzenia, którego efektem jest między innymi bardzo duży wzrost twardości tych stopów. W praktyce proces starzenia precyzyjnych części wykonanych z tych stopów prowadzi się w łaźniach olejowych w temperaturze 300–320 °C. Starzenie w niskich temperaturach nie powinno być stosowane w przypadku stopów zawierających nikiel („białe złoto"), z uwagi na duży spadek odporności na korozję. Jest to związane z właściwościami układu Au-Ni, w którym występuje bardzo duże rozwarstwienie w stanie stałym. W konsekwencji jednorodny roztwór stały rozpada się na roztwór zawierający prawie czyste złoto oraz roztwór zawierający prawie czysty nikiel, który będzie się rozpuszczał w kwasach.

Stopy Au-Ag-Cu znalazły także zastosowanie w stomatologii z uwagi na ich odporność na korozję przy równocześnie wysokich właściwościach mechanicznych osiąganych w procesie starzenia.

Do stopów Au-Ag-Cu bardzo często dodaje się pallad, nikiel i platynę celem uzyskania lepszych właściwości mechanicznych i bardziej wyrazistych kolorów. Tabela 3.2 podaje składy niektórych stopów z układu Au-Ag-Cu, używanych w stomatologii.

Tabela 3.2

Skład stopów odlewniczych stosowanych w dentystyce [5]

Rodzaj stopu	Au, %	Ag, %	Cu, %	Pd, %	Pt, %	Zn, %
	Złoto żółte					
miękki	79–92,5	3–12	2–4,5	do 0,5	do 0,5	do 0,5
średni	75–78	12–14,5	7–10	1–4	do 1	0,5
twardy	62–78	8–26	8–11	2–4	do 3	1,0
b. twardy	60–71,5	4,5–20	4,5–20	do 5	do 8,5	1–2
Złoto białe						
twardy	65–70	7–12	6–10	10–12	do 4	1–2
b. twardy	60–65	10–15	9–12	6–10	4–8	1–2
b. twardy	28–30	25–30	20–25	15–20	3–7	0,5–1,5

Stopy miękkie charakteryzują się niską twardością i dużym wydłużeniem i dlatego łatwo można je kształtować. Stosujemy je tam, gdzie nie jest wymagana duża wytrzymałość mechaniczna, a polerowanie elementów wykonanych z tych stopów musi być dokonywane za pomocą ręcznych narzędzi.

Stopy średnio twarde posiadają twardość w granicach 75–95 stopni w skali Brinella przy stosunkowo dużym wydłużeniu. Stosuje się je tam, gdzie występują średnie naprężenia, np. „mostki" i „korony" dentystyczne.

Stopy twarde posiadają twardość 95–150 w skali Brinella w stanie wyżarzonym i są używane między innymi na „korony" zębów.

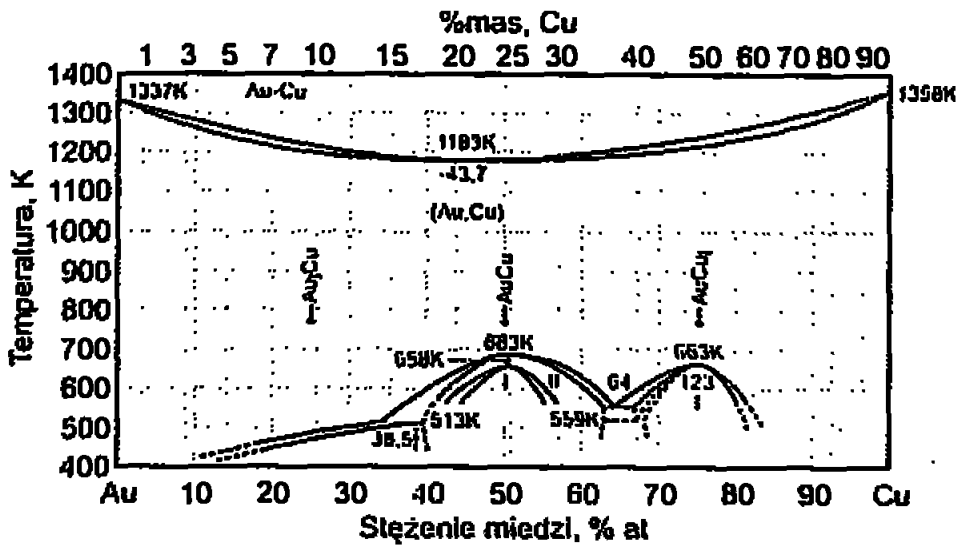
Stopy bardzo twarde są używane do wytwarzania protez, „mostków" i innych elementów narażonych na duże obciążenia. Ich właściwości mechaniczne zależą w bardzo dużym stopniu od obróbki cieplnej. I tak dla przykładu ich twardość musi wzrosnąć z minimum 130 do co najmniej 200 stopni w skali Brinella po obróbce cieplnej.

3.3.2. Stopy Au-Cu

Układ równowag Au-Cu (rys. 3.7) prezentuje nieograniczoną rozpuszczalność w stanie ciekłym, a niewielka odległość pomiędzy liniami likwidus i solidus sprawia, że stopy te odznaczają się dobrymi właściwościami odlewniczymi. Natomiast w stanie stałym występują fazy o charakterze związków międzymetalicznych ($CuAu_3$, CuAu, Cu_3Au), co sprawia, że właściwości mechaniczne tych stopów zależą od szybkości ich schładzania. Ponadto występowanie tych faz umożliwia ich obróbkę cieplną.

W przypadku szybkiego chłodzenia stopy zachowują swoją strukturę z wysokiej temperatury, natomiast przy wolnym studzeniu mogą się utworzyć i wydzielić związki

międzymetaliczne, co skutkuje wzrostem twardości stopów. Podwyższenie twardości tych stopów staje się jeszcze bardziej widoczne, gdy dodamy do nich srebra. Stopy Au-Cu były bardzo często stosowane do wyrobu złotych monet (Wielka Brytania – 91,67% Au + 8,33% Cu; USA i Kanada – 90% Au + 10% Cu). Stopy zawierające 80% Au + 20% Cu z niewielkim dodatkiem niklu lub platyny są używane do lutowania rur pracujących w próżni, ponieważ nie wykazują tendencji do pękania i dobrze zwilżają inne metale.



Rys. 3.7. Układ równowag Au-Cu [6]

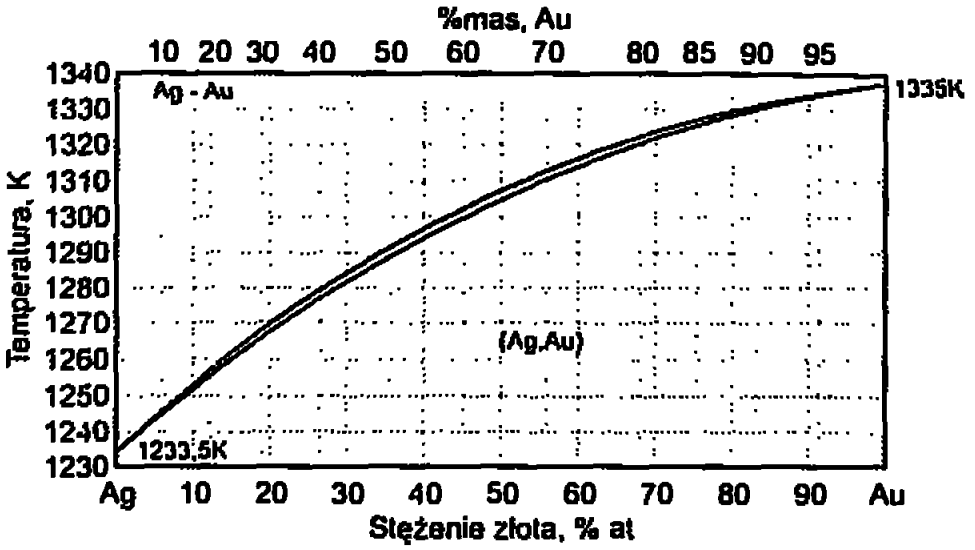
Stopy Au-Cu zawierające 18 karatów złota (75% Au) posiadają intensywny kolor czerwony i są najczęściej stosowane do wyrobu biżuterii. Natomiast do stopów Au-Cu o mniejszej zawartości złota dodaje się niklu lub platyny i wówczas przybierają kolor różowy.

3.3.3. Stopy Au-Ag

Stopy Au-Ag charakteryzują się stosunkowo niską temperaturą topienia (rys. 3.8), co sprawia, że charakteryzują się dobrymi właściwościami odlewniczymi. Natomiast podczas ich topienia należy zabezpieczyć odpowiednią atmosferę, aby nie następowało utlenianie. Nie należy topić tych stopów ani w atmosferze redukcyjnej, ani utleniającej. Unikać należy także ich topienia w obecności par siarki. W miarę dodawania srebra do złota, kolor stopu się zmienia i przy zawartości 25% Ag (18 kt) przyjmuje barwę zieloną, przy dalszym wzroście zawartości srebra kolor zmienia się na biały, a następnie matowieje.

Aby zapobiec matowieniu, współczesne „białe złoto" jest stopem Au-Ni-Cu-Zn. Stopy Au-Ag są używane do wyrobu styków elektrycznych, przy czym zawierają one także niewielkie ilości platyny lub palladu. Stopy te charakteryzują się dużą zdolnością do wyrównywania składu z uwagi na stosunkowo duże wartości współczynników dyfuzji srebra i złota. Ich wytrzymałość mechaniczna rośnie wraz z zawartością srebra, przy

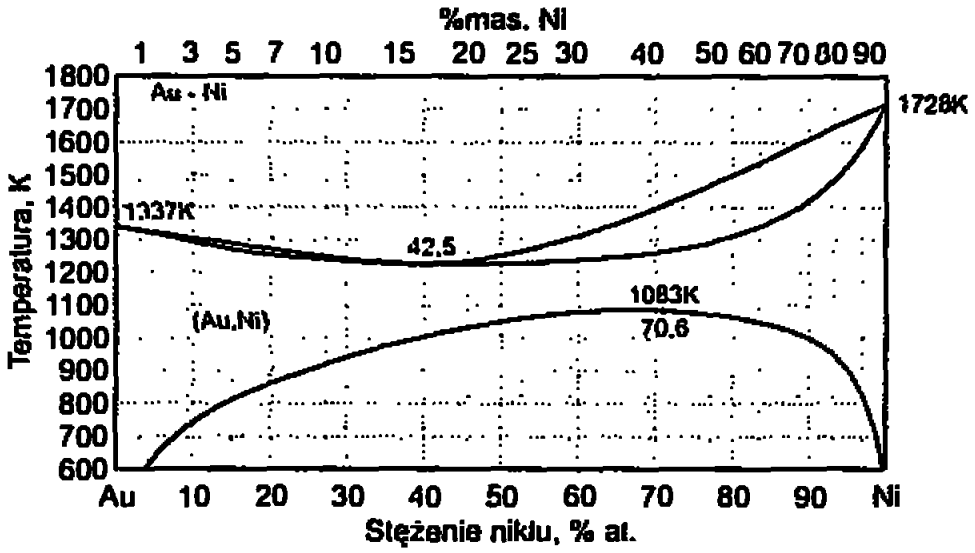
czym ich wydłużenie w zakresie występowania maksymalnej wytrzymałości jest również duże. Właściwości te, przy stosunkowo niskiej temperaturze rekrystalizacji, pozwalają na otrzymywanie z nich bardzo cienkich folii.



Rys. 3.8. Układ równowag Ag-Au [7]

3.3.4. Stopy Au-Ni

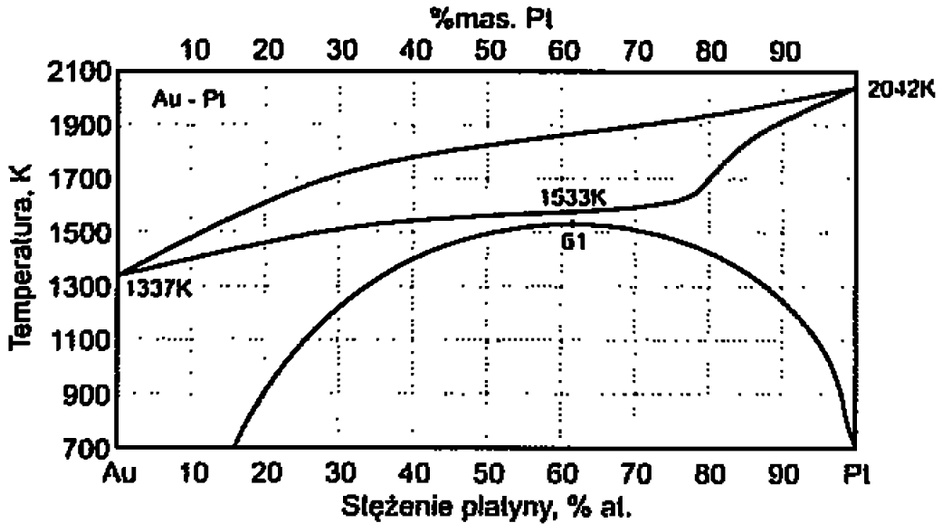
Układ równowag Au-Ni wskazuje na nieograniczoną rozpuszczalność złota i niklu w stanie ciekłym (rys. 3.9). Niezwykle charakterystyczną rzeczą jest bardzo duży zakres rozwarstwienia w stanie stałym, co umożliwia obróbkę cieplną tych stopów. Stopy z tego układu są używane (80% Au + 16% Ni + 4% Zn – białe złoto) do wyrobu biżuterii. Obecnie obserwuje się tendencję polegającą na dodawaniu do tych stopów rodu, który zapewnia odpowiedni kolor oraz ułatwia ich obróbkę mechaniczną.



Rys. 3.9. Układ równowag Au-Ni [8]

3.3.5. Stopy Au-Pt

Ukiad równowag Au-Pt jest bardzo podobny do układu Au-Ni. Duża różnica pomiędzy temperaturą likwidus i solidus jest przyczyną kłopotów z odlewaniem tych stopów (rys. 3.10).



Rys. 3.10. Układ równowag Au-Pt [9]

Dodatek palladu zmniejsza dystans pomiędzy temperaturami likwidus i solidus oraz poprawia właściwości odlewnicze stopów Au-Pt.

3.3.6. Stopy Au-Ag-Pd

Stopy te są bardzo plastyczne i miękkie oraz wykazują znaczną odporność na korozję. Wysoka odporność na korozję oraz stosunkowo niskie temperatury topienia sprawiają, że są używane do lutowania elementów platynowych. Dodatek innych platynowców lub metali bazowych umożliwia obróbkę cieplną tych stopów, co pozwala na ich zastosowanie w dentystyce, do wyrobu styków elektrycznych oraz sprężyn specjalnego przeznaczenia.

3.3.7. Stopy Au-Cu-Ni

Stopy Au-Cu-Ni są stosowane w dużych ilościach w elektronice do wykonywania połączeń elektrycznych pracujących w wysokiej próżni. Dodatek niklu podnosi nieznacznie temperaturę topienia stopów, ale zwiększa ich zdolność do zwilżania innych materiałów, które mają być łączone za pomocą tego typu lutów. Do łączenia stopów niklu lub żelaza stosuje się luty, które zawierają więcej niklu. W takim przypadku podczas lutowania więcej niklu przechodzi z materiału lutowanego do lutu, co podnosi temperaturę topienia tworzącego się roztworu. Natomiast stopy Au-Cu-Ni o dużej za-

wartości niklu zachowują się odwrotnie. Stopy Au-Cu-Ni tworzą roztwory ciągle, a krzepnąc krystalizują w układzie regularnym płasko centrowanym. W przypadku roztworów Au-Cu-Ni o małej i umiarkowanej zawartości miedzi roztwór ciągły roz-pada się na dwie fazy, z których jedna jest bogata w złoto, a druga zawiera bardzo dużo niklu. Ta druga faza zawiera mało złota i jest podatna na korozję. Dla przykładu 18-karatowy stop Au-Cu-Ni schładzany wolno będzie reagował z kwasem azotowym(V). Natomiast ten sam stop schłodzony bardzo szybko nie będzie się rozpuszczał w kwasie azotowym(V). Białe złoto 80% Au + 16% Ni + 4% Zn jest trudne do walcowania, ale dodatek 1% Cu sprawia, że jego walcowanie staje się znacznie łatwiejsze. Stopy te przybierają różne barwy i dla przykładu stopy o niskiej zawartości cynku i dużej zawartości miedzi posiadają barwę różową, natomiast stopy o znacznej koncentracji cynku i umiarkowanej zawartości niklu posiadają odcień zielony.

3.4. Złoża i zasoby złota

Pierwsze złoto odkryte przez człowieka to tak zwane „samorodki" złota, które występowały w dolinie Renu, na Uralu, Alasce i w Kalifornii. Większość złóż złota została utworzona na drodze hydrotermalnej, to znaczy jednym z etapów tworzenia takiego złoża był wodny roztwór złota. Taki rodowód ma większość ze znaczących pokładów złota, wliczając w to najbogatsze (znane) pokłady tego kruszcu w Afryce Południowej. Średnia zawartość złota w takich pokładach wynosi 12 ppm, przy czym ich głębokość zalegania sięga do 4000 m. Z tego złoża pochodzi około 1/3 światowych zapasów złota. Rudy miedzi zawierają zazwyczaj także złoto w ilości nieprzekraczającej 1 ppm. Obecnie ocenia się, że światowe zasoby złota wynoszą około 70 000 ton, przy czym jeszcze kilka lat temu te zasoby były oceniane tylko na około 15 000 ton. Szacuje się, że 40% zasobów złota znajduje się w Afryce Południowej, 35% w Brazylii i 15% w Rosji.

W Polsce złoto występuje wraz z rudami miedzi, przy czym rzeczywista ilość tego metalu jest przedmiotem sporu. Zawartość złota w tych rudach jest oceniana w granicach 0,01–0,1 ppm, a więc różnica w ocenach jest bardzo duża [10–14]. W niektórych próbkach pobranych z kopalni w Polkowicach stwierdzono występowanie złota rodzimego o średnicy 200–300 μm. Dane szacunkowe wskazują, że obecnie odzyskuje się tylko 10–20% złota zawartego w złożu pierwotnym, ponieważ większa część złota pozostaje w odpadach flotacyjnych. Ocenia się, że około 10% produkowanego złota na świecie jest produktem ubocznym, pochodzącym z procesu elektrorafinacji miedzi [1].

3.5. Identyfikacja złota

Nieniszczące próby identyfikacji złota z użyciem chemikaliów polegają na zaaplikowaniu na uprzednią oczyszczoną powierzchnię odpowiedniej substancji, która po

wejściu w reakcje z materiałem badanym wywoła charakterystyczny efekt, taki jak na przykład zmianę zabarwienia.

W celu przeprowadzenia takich testów potrzebne są odczynniki:

- stężony kwas azotowy(V),
- stężony kwas solny,
- chlorek cyny(II),
- roztwór złota(III),
- siarczan(VI) żelaza(II),
- nasycony roztwór azotanu(V) srebra,
- nasycony roztwór heksacyjanożelazianu(II) potasu $K_4[Fe(CN)_6]$,
- dimetyioglioksym $CH_3C(=NOH)C(=NOH)CH_3$ (dmg).

Każdy z tych odczynników powinien być przechowywany w osobnej buteleczce zaopatrzonej w dozownik i oznaczonej etykietką, na której podana jest nazwa odczynnika i jego skład.

Aby stwierdzić, czy w danym materiale znajduje się złoto, należy niewielką ilość materiału rozpuścić w wodzie królewskiej ($3HCl + 1HNO_3$). Roztwór należy ostrożnie gotować przez 4–5 minut, a następnie pozostawić celem wystudzenia. W innej próbówce rozpuścić w 20 kroplach kwasu solnego kilka kryształów chlorku cyny(II) $SnCl_2$ przy bardzo ostrożnym podgrzewaniu. Na bibule filtracyjnej umieścić kilka kropli roztworu z rozpuszczoną próbką, a następnie dodać kroplę przygotowanego roztworu chlorku cyny(II). Jeśli w badanym materiale znajduje się złoto, to bibuła w tym miejscu zabarwi się, przy czym jej kolor może być od bladoróżowego do ciemnofioletowego. Reakcja która zachodzi podczas tej próby jest następująca:

$$2HAuCl_4 + 3SnCl_2 = 2Au + 3SnCl_4 + 2HCl \qquad (3.24)$$

Im kolor jest ciemniejszy, tym w badanym materiale znajduje się więcej złota, co zależy od ilości wytrąconych cząsteczek złota. Należy przy tym pamiętać, aby każdorazowo używać świeżego roztworu chlorku cyny(II), ponieważ jego stabilność jest stosunkowo niewielka. Aby sprawdzić, czy roztwór chlorku cyny(II) jest aktywny, należy mieć rozpuszczony kawałek złota w wodzie królewskiej i przed przystąpieniem do badania nieznanego materiału przeprowadzić opisany test na roztworze, który na pewno zawiera złoto.

Inna próba, dzięki której można sprawdzić, czy dany materiał zawiera złoto, polega na rozpuszczeniu badanego materiału w wodzie królewskiej i dodaniu drugie tyle wody destylowanej. Roztwór gotujemy aż do momentu utworzenia gęstego syropu. Celem tej operacji jest odpędzenie kwasu azotowego(V). Otrzymany syrop rozpuszczamy w wodzie destylowanej, tak aby objętość roztworu wzrosła dwukrotnie. Do otrzymanego roztworu wlewamy siarczanu(VI) żelaza(II) ($FeSO_4$). Jeśli w roztworze jest złoto, to zostanie ono wytrącone w postaci brązowego proszku.

$$H[AuCl_4] + 3FeSO_4 = Au + Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3 + HCl \qquad (3.25)$$

Pozytywny wynik przeprowadzonej próby nic świadczy o tym, że badany przedmiot został w całości wykonany zc złota lub stopu złota, ponieważ przedmiot mógł być platerowany złotem.

Platerowanie polega na przylutowaniu taśmy złotej do metalu bazowego (zazwyczaj stopu Cu-Zn10), a następnie poddaniu takiego materiału walcowaniu na gorąco. Dlatego jeśli mamy nieznany kawałek metalu, to musimy na wstępie przyjąć hipotezę roboczą, że jest to dla przykładu stop Au-Cu-Ag. Następnie wybieramy odczynnik stosownie do przyjętego założenia. Na badanym kawałku metalu robimy głęboką rysę za pomocą pilnika lub rylca, tak aby odsłonić warstwy wewnętrzne materiału. Jeśli złoto znajduje się tylko na zewnątrz badanego materiału, to próba wykaże obecność innego metalu. Jeśli takie nacięcie odsłoni miedź, to położenie kropli HNO_3 wywoła powstawanie pęcherzyków gazowych, zabarwienie się cieczy na zielono i wydobywanie się dymu o czerwonym zabarwieniu. Platerowane złotem przedmioty mogą nas wprowadzić w błąd, jeśli nasza rysa nie jest dostatecznie głęboka. Szczególnie należy uważać na fragmenty starej biżuterii, ponieważ warstwy złota są w takich przypadkach zazwyczaj stosunkowo grube.

W przypadku, gdy metalem bazowym jest srebro, to przedmioty wykonane z takiego materiału oznacza się cechami dla srebra. Jak już wspomniano srebro może być metalem bazowym w przypadku przedmiotów platerowanych złotem i dlatego warto sprawdzić czy rzeczywiście mamy do czynienia ze srebrem. W tym celu na oczyszczoną powierzchnię kładziemy kroplę HNO_3, co nie powinno wywołać zmiany koloru. Następnie należy dołożyć kroplę wody destylowanej i dodać kroplę HCl. Jeśli badanym metalem jest srebro, to zaobserwujemy wydzielanie się serowatego osadu chlorku srebra (AgCl) . W przypadku zabarwienia się osadu na kolor zielony lub zielonawoniebieski można sądzić, że mamy stop srebra z miedzią (np. 92,5% Ag + 7,5% Cu).

3.6. Analiza numizmatów

W przypadku analizy wszelkiego rodzaju numizmatów, których wartość może być wielokrotnie większa od ceny kruszcu, z którego zostały zrobione, nie możemy sobie pozwolić na mechaniczne pobranie próbki z powierzchni badanego przedmiotu. Aby przeprowadzić analizę składu takiego obiektu, pobieramy z jego powierzchni tylko kilka miligramów materiału, w taki sposób aby nie spowodować jego uszkodzenia. Dokonujemy tego w następujący sposób:

- Należy oczyścić obie strony monety przez pocieranie jej powierzchni pastą zawierającą proszek do pieczenia ciast (wodorowęglan sodu $NaHCO_3$) i wodę, a następnie spłukać powierzchnię monety gorącą wodą. Operacja ta ma na celu poprawienie przewodności elektrycznej powierzchni monety.
- Zmoczyć środek krążka papieru filtrującego w nasyconym roztworze azotanu(V) potasu (KNO_3).
- Położyć tak przygotowaną bibułę filtracyjną na powierzchni tafli szkła.

- Umieścić monetę na nasyconej część bibuły filtracyjnej.
- Za pomocą drutów platynowych połączyć baterię o napięciu 1,5 V w taki sposób, aby biegun dodatni był połączony z monetą, a biegun ujemny z nasyconą przez KNO_3 bibułą. Przepływ prądu powinien trwać tylko kilka sekund. W wyniku przepływu prądu nastąpi anodowe roztwarzanie monety i osadzenie się metalu na bibule. Następnie obracamy monetę na drugą stronę i powtórnie przepuszczamy prąd w taki sam sposób. Opisaną operację powtarzamy dwu-, trzykrotnie.
- Zanurzamy bibułę w kwasie azotowym lub wodzie królewskiej celem rozpuszczenia składników monety, a dalszą analizę prowadzamy za pomocą wybranej metody analitycznej.

3.7. Odzysk złota z różnych materiałów

Recykling metali szlachetnych, a w szczególności złota, odbywał się od zawsze. Niemniej w miarę rozwoju elektroniki, przemysłu samochodowego, chemicznego, lotniczego oraz kosmicznego, odzysk metali szlachetnych ze zużytych podzespołów pochodzących z wyrobów tych przemysłów stał się ważnym źródłem pozyskiwania tych metali. Historycznie rzecz ujmując, możemy stwierdzić, że metale szlachetne dawniej były odzyskiwane na drodze pirometalurgicznej lub przez roztwarzanie materiałów zawierających metale szlachetne w odczynnikach chemicznych, a następnie ich strącanie i rafinowanie.

Obecnie metali szlachetnych używa się w połączeniu z innymi materiałami; są więc w formie bardzo rozproszonej i dlatego coraz trudniej jest podać uniwersalną metodę przerobu takich surowców. Surowce wtórne zawierające metale szlachetne można uporządkować w następujące trzy grupy:

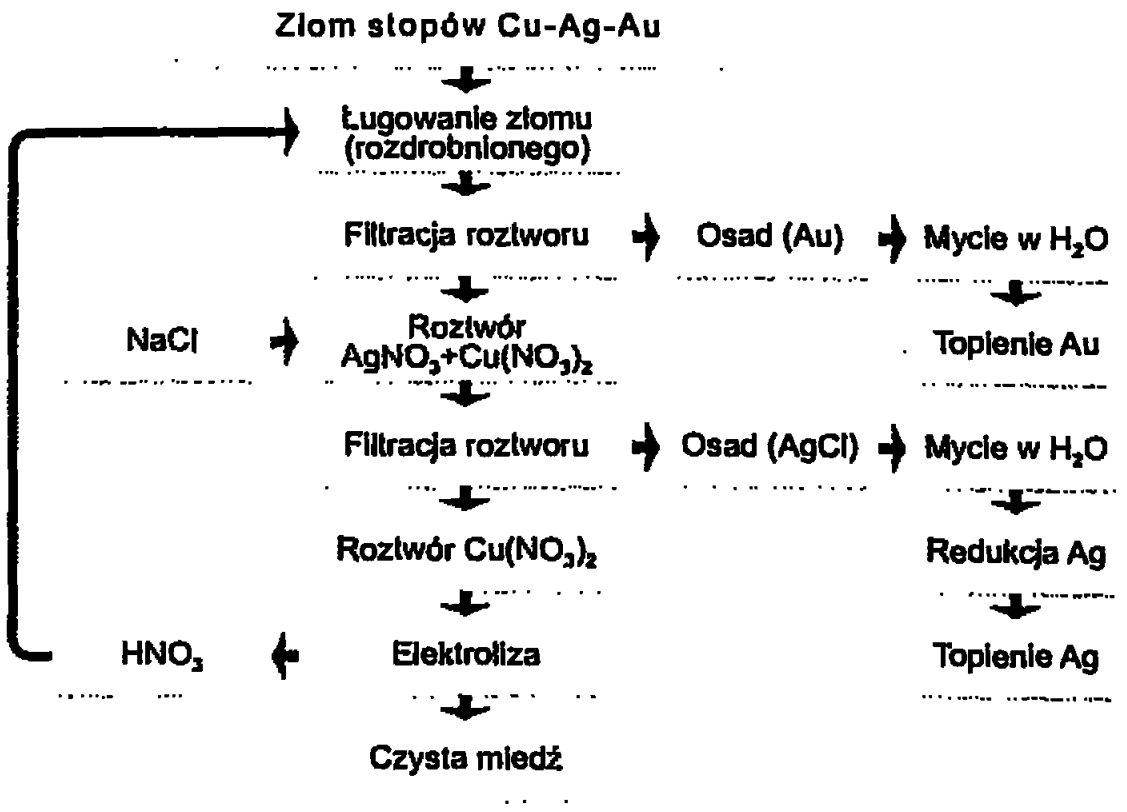
1. Metaliczne odpady stopów miedzi ze złotem i srebrem, stopów miedzi pokrytych niewielką ilością złota, złom monet wykonanych z metali szlachetnych oraz odpady jubilerskie (zmiotki).
2. Złom elektroniczny, stłuczka złoconej porcelany, katalizatory, styki elektryczne.
3. Roztwory zawierające metale szlachetne, zużyte roztwory galwaniczne, roztwory po trawieniu metali szlachetnych.

3.7.1. Odzysk złota z materiałów I grupy

Materiały I grupy można przerabiać za pomocą kilku metod:

- przez afinację,
- przez stopienie złomu, odlanie anod i poddanie ich rafinacji elektrolitycznej.

Metoda afinacji polega na rozpuszczeniu zawartych w stopie metali bazowych (np. miedzi, srebra) w stężonym kwasie siarkowym(VI) lub azotowym(V), podczas gdy złoto przechodzi do osadu. Aby odzyskać złoto ze złomu stopów Cu-Ag-Au, należy sporządzić plan jego przerobu. Proces ten może być przeprowadzony w sposób przedstawiony na rysunku 3.11.



Rys. 3.11. Schemat odzysku metali szlachetnych ze złomu stopów Cu-Ag-Au

Przed przystąpieniem do odzysku złota ze złomu należy określić (w przybliżeniu) średnią zawartość w nim złota. Jeśli złoto jest cechowane, to stosunkowo łatwo jest to zrobić. Gdy fragmenty stopu Au-Cu cechowane są w karatach, to zawartość procentową złota obliczamy z zależności:

$$(\%\ \text{mas Au}) = \frac{100}{24} x_{\text{karat}} = 4{,}16 x_{\text{karat}} \tag{3.26}$$

gdzie x_{karat} – zawartość złota wyrażona w karatach.

Jeśli fragmenty złomu nie są oznaczone, to można zawartość złota oznaczyć za pomocą kamienia probierczego i próbników złota w formie rylców. Dla przykładu zakładamy, że badany kawałek złomu zawiera 14 karatów złota i aby to potwierdzić wykonujemy nim rysę na kamieniu probierczym. Obok tej rysy wykonujemy rysę, ale za pomocą rylca o zawartości 12 karatów złota, a po drugiej stronie rysę za pomocą rylca o zawartości 16 karatów złota. Następnie na wykonane rysy kładziemy kroplę wody królewskiej i obserwujemy szybkość rozpuszczania się poszczególnych rys. Jeśli rysa wykonana za pomocą rylca zawierającego 12 karatów Au rozpuści się jako pierwsza, następnie rysa wykonana za pomocą nieznanego kawałka, a na końcu rysa wykonana za pomocą rylca o zawartości 16 karatów Au, to nasz kawałek złomu zawiera prawdopodobnie 14 karatów złota.

Jeśli rysa wykonana za pomocą kawałka złomu rozpuści się jako pierwsza, to oznacza, że zawartość złota w badanym stopie jest mniejsza niż 12 karatów. Jeśli rysa wykonana za pomocą badanego stopu rozpuści się jako ostatnia, to oznacza, że zawartość złota w badanym stopie jest większa niż 16 karatów. Zmieniając rylce, można stosunkowo dokładnie określić zawartość złota w poszczególnych kawałkach złomu.

Im mniej jest złota w złomie, tym łatwiej jest go oddzielić od stopowej miedzi, ponieważ jest większy dostęp kwasu do rozpuszczającej się miedzi. Dlatego do stopu dodajemy miedzi (lub innego metalu) celem obniżenia koncentracji złota do zawartości niższej od 25%, a ilość potrzebnej miedzi obliczamy z zależności:

$$\text{Masa miedzi} = M_Z\left(\frac{x_{\text{karat}}}{6} - 1\right) \tag{3.27}$$

gdzie M_Z jest masą złomu przeznaczonego do przerobu o stężeniu złota „x_{karat}" karatów.

Następnie otrzymany stop rozdrabniamy przez granulację lub walcowanie na cienką blachę, a następnie jej pocięcie lub wiórowanie na tokarce:

- Rozdrobniony stop wkładamy do kolby stożkowej z roztworem kwasu azotowego(V) ($HNO_3 + H_2O$) i mieszamy do zapoczątkowania reakcji. W miarę zachodzenia reakcji dodajemy świeżego kwasu aż do momentu zakończenia się procesu rozpuszczania się stopu, co objawia się brakiem wydobywania się brunatnych dymów (tlenek azotu(IV)). Ponieważ reakcja jest egzotermiczna, to należy otrzymany roztwór ochłodzić, a następnie dodać trzy objętości wody destylowanej. Jeśli wszystko zostało wykonane właściwie, to praktycznie cała miedź przeszła do roztworu w formie azotanu(V) miedzi(II), natomiast złoto i platynowce z wyjątkiem palladu zostaną nierozpuszczone i utworzą osad.

  Gdy w przerabianym materiale było srebro, to przeszło ono wraz z miedzią do roztworu. Aby sprawdzić, czy w roztworze jest srebro, odlewamy niewielką ilość roztworu (o kolorze zielonym) do osobnego naczynia i po lekkim podgrzaniu dodajemy kilka kropel kwasu solnego lub trochę soli kuchennej. Jeśli stwierdzimy, że z roztworu wytrąci się serowaty osad, to będzie świadczyło, że znajduje się tam srebro. Jeśli stwierdzimy, że w roztworze znajduje się srebro, to będziemy go przerabiać w taki sposób, aby także odzyskać srebro. W przypadku braku srebra otrzymany roztwór możemy wylać lub odzyskać z niego miedź.
- W następnym etapie zlewamy roztwór, a otrzymany osad przemywamy, po czym rozpuszczamy go w wodzie królewskiej. Roztwarzanie złota w wodzie królewskiej może być przeprowadzone dwoma metodami.

  Pierwsza metoda polega na zalaniu otrzymanego osadu wodą królewską i doprowadzeniu jej do gotowania. Mimo tego, że jest to metoda skuteczna, to nie jest polecana z tego względu, że tracimy duże ilości kwasu azotowego(V).

  Druga metoda rozpuszczania złota w wodzie królewskiej polega na podgrzaniu mieszaniny, ale w ten sposób, aby uniknąć gotowania, przy intensywnym mic-

szaniu roztworu. W takich warunkach proces rozpuszczania zajdzie stosunkowo szybko.

Proces roztwarzania nigdy nie zachodzi zc 100% wykorzystaniem kwasu, dlatego musimy zastosować pewien jego nadmiar. Przyjmuje się, że na każde 100 g złota potrzeba 500–600 g wody królewskiej. Jeśli kwas jest zużyty (nic zachodzi proces rozpuszczania), to zlewamy roztwór do osobnego naczynia, a do osadu dodajemy niewielką ilość świeżej wody królewskiej i proces rozpuszczania osadu złota powtarzamy aż do zużycia się kwasu. Operację powtarzamy dotąd aż cały osad (lub prawie cały osad) przeprowadzimy do roztworu. Otrzymane w ten sposób roztwory łączymy.

– Roztwór z rozpuszczonym złotem odparowujemy aż do otrzymania galaretowatego syropu. Następnie do otrzymanego syropu dodajemy stężonego kwasu solnego, co powoduje pojawienie się brunatnych dymów, które są tlenkiem azotu. W ten sposób pozbywamy się nadmiaru kwasu azotowego(V). Otrzymany roztwór odparowujemy przez gotowanie aż do uzyskania konsystencji syropu, do którego znowu dodajemy stężonego kwasu solnego. Proces powtarzamy kilka razy, a jego celem jest całkowite usunięcie z roztworu kwasu azotowego.

W przypadku gdy ten etap przeprowadzimy niestarannie, to wówczas część złota pozostanie w roztworze na stałe. Dlatego jest on niezwykle ważny do pełnego powodzenia procesu. Jeśli jesteśmy pewni, że usunęliśmy cały kwas azotowy z roztworu, to możemy rozpuścić powstały syrop w dużej zlewce, przy czym płuczemy bardzo starannie naczynie, w którym prowadziliśmy odpędzanie kwasu azotowego(V). Rozcieńczamy otrzymany roztwór trzykrotnie i jeśli jest to możliwe odstawiamy roztwór na kilkadziesiąt godzin. Okres ten jest potrzebny do osadzenia się chlorku srebra i siarczanu(VI) ołowiu(II) oraz nierozpuszczonego osadu, jeśli są one obecne w otrzymanym roztworze. Przed przystąpieniem do strącania złota musimy doprowadzić do tego, aby roztwór był idealnie przeźroczysty i wolny od wszelkich wydzieleń i dlatego filtrujemy go celem usunięcie ewentualnych wtrąceń. Jeśli otrzymany roztwór zawiera jony miedzi lub niklu, to roztwór przyjmie kolor zielonkawobrązowy. Jeśli złoto jest głównym składnikiem, to kolor roztworu będzie żółtawobrązowy. Jeśli w roztworze będzie czyste złoto, to roztwór przybierze jasnożółty kolor identyczny z kolorem roztworu standardowego złota.

3.7.2. Strącanie złota z roztworów

Jest kilka metod strącania złota z roztworu, a jedna z nich polega na użyciu siarczanu(VI) żelaza(II) ($FeSO_4$):

$$HAuCl_4 + 3FeSO_4 = Au + Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3 + HCl \qquad (3.28)$$

Na każdy gram strąconego złota potrzebne jest 4–5 gramów siarczanu(VI) żelaza(II). Należy oszacować ilość potrzebnego siarczanu(VI) żelaza(II) i powiększyć tę

ilość o 10%. Rozpuszczamy siarczan(VI) żelaza(II) w gorącej wodzie w osobnej zlewce, a następnie dodajemy stężonego kwasu solnego aż roztwór zmieni swoją barwę na zieloną. Tak przygotowany roztwór wlewamy wolno do roztworu zawierającego złoto, ciągle mieszając szklanym pręcikiem. Wytrącone złoto pojawi się w postaci ciemnobrązowej zawiesiny. Zazwyczaj takie roztwory pozostawia się co najmniej na 12 godzin, celem osadzenia się zawiesiny na dnie zlewki. Już po częściowym wytrąceniu się złota z roztworu, pobieramy próbkę z górnych partii roztworu za pomocą strzykawki i umieszczamy ją w próbówce, po czym dodajemy duży kryształ siarczanu(VI) żelaza(II) i obserwujemy pod światło. Jeśli brązowa zawiesina pojawi się wokół włożonego kryształu, to będzie oznaczać, że w roztworze znajduje się jeszcze złoto i należy dodać więcej siarczanu(VI) żelaza(II) do roztworu, z którego strącamy złoto. Operacje należy powtarzać dotąd, dopóki przestanie się pojawiać brązowa zawiesina wokół dodanego do roztworu kryształu $FeSO_4$. Należy przy tym pamiętać, aby pobrane próbki roztworu zawracać do roztworu macierzystego.

Jeśli podczas procesu strącania pojawią się pęcherzyki brunatnego gazu, to będzie to oznaczać, że nie usunęliśmy całkowicie kwasu azotowego. W takim wypadku mamy tylko dwa rozwiązania. Jednym rozwiązaniem jest odparowanie całego roztworu do „syropu", co pochłonie nam dużo czasu i energii, ponieważ objętość roztworu jest już bardzo duża. Drugim rozwiązaniem jest dodawanie tyle siarczanu(VI) żelaza(II), aby zużyć wolny kwas azotowy(V) znajdujący się w roztworze, po czym dopiero następne porcje $FeSO_4$ będą zużyte na wytrącenie złota. Jeśli zdecydujemy się na drugą opcję, to należy pobrać trochę roztworu i określić ile siarczanu żelaza(II) jest potrzebne, aby można usunąć kwas azotowy z roztworu. Po zajściu sedymentacji należy zlać większość roztworu znad osadu za pomocą syfonu, bacząc przy tym, aby nie „zaciągnąć" osadu Au. Ostatnią porcję cieczy wraz z osadem filtrujemy, po czym pozostały na sączku osad przemywamy gorącą wodą. Następnie przemyty osad przenosimy do glazurowanej parownicy. Parownica musi być wcześniej umyta za pomocą gorącej wody z mydłem celem usunięcia wszelkiego rodzaju tłuszczy. Następnie do parownicy należy wlać stężonego kwasu solnego i podgrzać jej zawartość do temperatury wrzenia kwasu. Zadaniem tej operacji jest rozpuszczenie czerwonego mułu, który pochodzi od siarczanu(V) żelaza(II). Następnie wylewamy kwas z parownicy, a osad przemywamy gorącą wodą dwukrotnie. Operację kończy dwukrotne płukanie osadu gorącą wodą. Otrzymane złoto powinno mieć czystość powyżej 99%. W dalszej kolejności spłukujemy złoto za pomocą gorącej wody na bibułę filtracyjną, którą uprzednio umieszczamy na lejku szklanym. Następnie wyjmujemy sączek ze złotem i rozkładamy go celem wysuszenia.

3.7.3. Strącanie złota za pomocą SO_2

Tlenek siarki(IV) jest gazem bezbarwnym lub cieczą posiadającą ostry gryzący zapach. Jest gazem toksycznym oraz drażniącym oczy i śluzówki. Jest jednak wygodny w użyciu i łatwo dostępny w małych butlach, których przechowywanie nie stwarza dużego zagrożenia. Nawet mała butla z SO_2 wystarcza na długi okres, ponieważ ilość

zużywanego gazu jest stosunkowo mała. Z praktyki wynika, że strącane złoto za pomocą SO_2 jest czystsza aniżeli to, które strącamy za pomocą siarczanu(VI) żelaza(II). Ponadto stosowanie SO_2 jest tańsze aniżeli siarczanu(VI) żelaza(II), a dodatkowo gaz można przechowywać dowolnie długo. Proces jest podobny do poprzedniego; to znaczy, że tak samo jak poprzednio po roztworzeniu złota w wodzie królewskiej, roztwór jest gotowany celem odpędzenia wolnego kwasu azotowego(V) HNO_3, aż do momentu uzyskania gęstego „syropu" AuCl. Podobnie jak poprzednio, otrzymany syrop rozpuszczamy w stężonym roztworze HCl, przy czym operację gotowania i dodawania HCl powtarzamy dwu-, trzykrotnie. Na końcu otrzymany „syrop" rozpuszczamy w gorącej wodzie, której objętość jest trzy-, czterokrotnie większa od objętości „syropu". W tym wypadku korzystne jest przeprowadzenie takiej operacji w wysokim naczyniu celem zapewnienia dłuższego kontaktu SO_2 z roztworem, co zwiększy stopień jego wykorzystania. Podczas pracy z tlenkiem siarki(IV), należy pamiętać, że jest on w stanie płynnym i dlatego butla musi stać pionowo, aby pobierać gazowy SO_2, a nie skroplony. Pobór gazu z butli ustawiamy za pomocą reduktora, przy czym początkowa prędkość jego wypływu powinna kształtować się na poziomie jednego pęcherzyka na sekundę. Jeśli roztwór stanie się czarny od wytrąconego złota, to należy powoli zmniejszać przepływ SO_2.

$$2H[AuCl_4] + 3SO_2 + 6H_2O = 2Au + 3H_2SO_4 + 8HCl \qquad (3.29)$$

Rurka szklana przez którą doprowadzony jest gaz służy także do mieszania roztworu, co zapewnia dobry kontakt gazu z roztworem. Jeśli w danym roztworze znajduje się około 100 g złota, to proces jego wytrącania będzie trwał około 20 minut. Podobnie jak w poprzednim przypadku niedopędzenie HNO_3 z roztworu sprawi poważny kłopot z redukcją całej ilości złota będącego w roztworze. Podczas stosowania SO_2 do strącania złota możemy się spotkać z zamarzaniem zaworu, co spowodowane jest oziębianiem się gazu podczas odparowania z ciekłego SO_2.

Strącanie złota z roztworów można dokonać także za pomocą wodorosiarczanu(VI) sodu ($NaHSO_3$), hydrazyny (N_2H_4) lub kwasu szczawiowego ($(COOH)_2$):

$$2HAuCl_4 + 3NaHSO_3 + 3H_2O = 2Au + 5HCl + 3H_2SO_4 + 3NaCl \qquad (3.30)$$

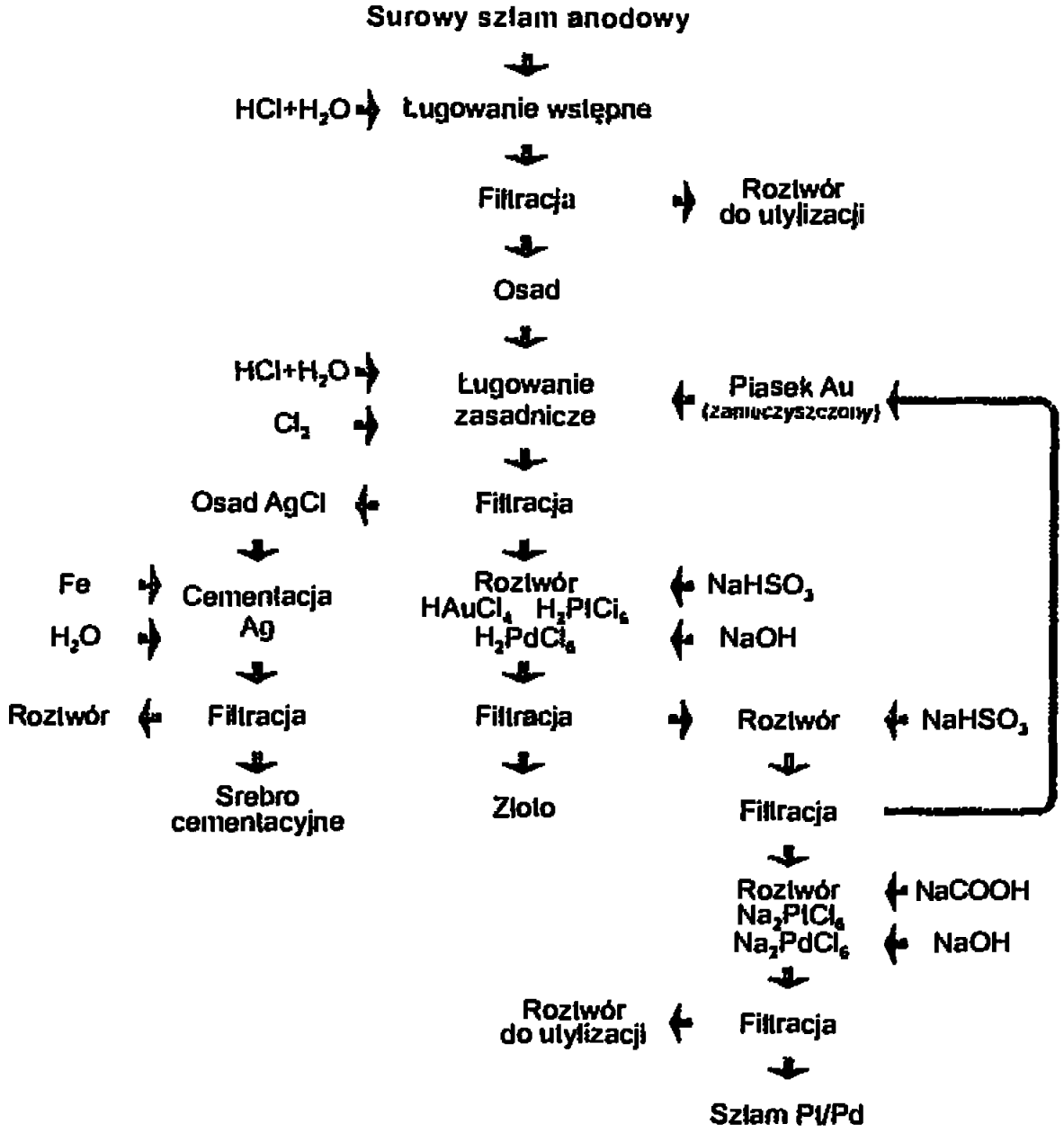
$$2HAuCl_4 + N_2H_4 + H_2O = 2Au + 8HCl + N_2O \qquad (3.31)$$

$$2HAuCl_4 + 3(COOH)_2 + 6H_2O = 2Au + 8HCl + 6H_2CO_3 \qquad (3.32)$$

W wyniku strącania powstaje w zlewce brązowo-czarny osad, który jest czystym złotem. Przemywamy otrzymany osad na bibule filtracyjnej umieszczonej na sączku podłączonym do pompki próżniowej (lub wodnej) za pomocą rozcieńczonego roztworu kwasu azotowego(V) ($1HNO_3 + 10H_2O$). Następnie osad przemywamy gorącą wodą. Przemyty osad wraz z bibułą filtracyjną wyjmujemy. Osad na bibule filtracyjnej ostrożnie suszymy.

3.7.4. Odzysk złota ze szlamów anodowych

Przerób odpadów miedzi zawierającej domieszki metali szlachetnych można przeprowadzić tak, jak się postępuje z miedzią blister. Odlewamy anody, które poddajemy procesowi elektrorafinacji i w efekcie otrzymuje się miedź katodową i szlam anodowy, do którego przechodzą praktycznie w całości metale szlachetne, w tym złoto. Szlam jest następnie ługowany, aby usunąć miedź i po wysuszeniu przetopiony na metal Doréa (metal Doréa jest stopem Ag-Pb-Cu-Au-Pt-...). Zawarte w szlamie anodowym metale szlachetne: srebro, złoto, pallad i platyna są odzyskiwane w wielu procesach. Jednym z takich procesów jest otrzymywanie srebra, które kończy się procesem jego elektrorafinacji.



Rys. 3.12. Schemat przerobu szlamu otrzymywanego w procesie elektrorafinacji srebra

Podczas elektrorafinacji srebra powstaje także szlam anodowy, który zawiera jeszcze spore ilości srebra metalicznego oraz pewne ilości miedzi, bizmutu (w formie wodorotlenków), niewielkie ilości selenu, telluru, ołowiu, arsenu, antymonu oraz złota i platynowców. Jest to tak zwany surowy szlam złotonośny. Przeciętny skład szlamu złotonośnego otrzymywanego w Hucie Miedzi „Głogów" zawiera tabela 3.3.

Tabela. 3.3

Przykładowy skład szlamu anodowego z procesu elektrorafinacji srebra w Hucie Miedzi „Głogów"

%Au	%Ag	%Cu	%Pt	%Pd	%Bi	%Se	%Te	%Pb	%H_2O
6–12	40–50	12–30	0,7–1,2	0,5–0,9	0,5–4	0,2–1	0,5–1	0,2–0,5	50–60

Partia sziamu mokrego jest analizowana i skierowana do produkcji złota oraz szlamu platynowo-palladowego według schematy przedstawionego na rysunku 3.12.

Przerób tego szlamu rozpoczyna się od usunięcia miedzi w wyniku ługowania kwasem solnym. Partia szlamu surowego jest ładowana do ługownika, do którego dodajemy stężonego kwasu solnego, który rozcieńczamy wodą. Następnie podgrzewa się mieszaninę do temperatury 60 ^{0}C i ługuje, intensywnie mieszając przez około 1–2 godziny, przy czym pH roztworu utrzymuje się na poziomie 0,3–0,5. W razie wzrostu pH następuje jego korekcja przez dodatek kwasu solnego. W wyniku ługowania zachodzi reakcja podstawowa:

$$Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O \qquad (3.33)$$

Oprócz miedzi także bizmut przechodzi do roztworu zgodnie z reakcją:

$$Bi(OH)_3 + 3HCl = BiCl_3 + 3H_2O \qquad (3.34)$$

Chlorki miedzi(II) i bizmutu(III) przechodzą do roztworu i po strąceniu z roztworu w wyniku dodania wodorotlenku sodu są oddzielane w procesie filtrowania, a pozostały roztwór jest przesyłany do oczyszczalni ścieków:

$$CuCl_2 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + 2NaCl \qquad (3.35)$$

$$BiCl_3 + 3NaOH = Bi(OH)_3 + 3NaCl \qquad (3.36)$$

Następnie osad podlega zasadniczemu ługowaniu za pomocą kwasu solnego z udziałem gazowego chloru. Do szlamu dodaje się piasek zanieczyszczonego złota z poprzedniego cyklu i taki wsad ładuje się do ługownika ciśnieniowego z mieszadłem i instalacją podającą chlor. Ługownik posiada instalację grzewczą z regulacją temperatury. Do ługownika dodaje się wody i kwasu solnego w takich ilościach, aby utrzymać stężenie jonów chloru w roztworze na poziomie niższym niż 150 g/l. Po podgrzaniu roztworu do temperatury 90 ^{0}C włącza się mieszadło przy równoczesnym podawaniu chloru.

Nadciśnienie chloru wynosi tyle, aby gaz mógł pokonać ciśnienie cieczy. Ługowanie trwa do momentu, w którym przestaje być zużywany chlor. Wszystkie metale szlachetne rozpuszczają się, tworząc kompleksowe związki z chlorem:

$$2Au + 2HCl + 3Cl_2 = 2H[AuCl_4] \quad (3.37)$$

$$Pd + 2HCl + 2Cl_2 = H_2[PdCl_6] \quad (3.38)$$

$$Pt + 2HCl + 2Cl_2 = H_2[PtCl_6] \quad (3.39)$$

$$2Ag + Cl_2 = 2AgCl \quad (3.40)$$

Chlorek srebra pozostaje w szlamie. Natomiast powstały w czasie ługowania kwas heksachloropalladowy(IV) jest nietrwały i po ogrzaniu roztworu do 100 °C rozkłada się z wydzieleniem kwasu tetrachloropalladowego(II):

$$H_2[PdCl_6] = H_2[PdCl_4] + Cl_2 \quad (3.41)$$

Po ługowaniu roztwór podlega odfiltrowaniu, przy czym pozostały szlam zawiera głównie chlorek srebra, z którego srebro redukuje się za pomocą żelaza. Proces cementacji srebra prowadzi się w reaktorze do ługowania wstępnego. Do szlamu dodaje się wody i proszku żelaza, a proces zachodzi w temperaturze 60 °C:

$$2Ag^+ + Fe = Fe^{2+} + 2Ag \quad (3.42)$$

Po procesie roztwór się filtruje, a osad jest zawracany do pieca Kaldo. Natomiast oczyszczony roztwór kierowany jest do ścieków.

Z otrzymanego roztworu zawierającego związki metali szlachetnych wytrąca się selektywnie poszczególne metale. W pierwszym rzędzie wytrącamy złoto (złoty piasek), przy czym proces odbywa się w dwóch etapach za pomocą wodorosiarczanu(IV) sodu:

$$2H[AuCl_4] + 3NaHSO_3 + 3H_2O = 2Au + 5HCl + 3H_2SO_4 + 3NaCl \quad (3.43)$$

W pierwszym etapie złoto strąca się w formie piasku złota o czystości handlowej, co ilustruje tabela 3.4.

Tabela 3.4

Skład chemiczny strąconego złota

%Au	Ag*	Pt*	Bi*	Cu*	Fe*	Cr*	Se*	Zn*	Pb*	Sn*	Sb*	Te*	Mn*
~99,98	~70	~25	~12	~10	~10	~3	~10	~6	~6	~5	~3	~3	~1

* – stężenie wyrażone w ppm

Otrzymane złoto jest przetapiane w piecu indukcyjnym, a następnie odlewane do form żeliwnych podgrzanych do temperatury 200 °C i pokrytych sadzą. Odlewanie odbywa się w redukcyjnym płomieniu palników gazowych. Po odlaniu sztabek, jest ono studzone za pomocą wody, następnie pobiera się próbkę do analizy chemicznej i po stwierdzeniu wystarczającej zawartości złota na sztabce wytłacza się odpowiednią cechę.

Pozostały po strąceniu piasku złota roztwór łączy się z popłuczynami (z przemywania piasku złota i szlamu AgCl) i przesyła się do reaktora, w którym następuje dalsze strącanie złota, przy czym jako reduktora używa się w dalszym ciągu wodorosiarczanu sodu. W drugim etapie strącane złoto jest zanieczyszczone strącającymi się równocześnie innymi metalami. Proces strącania złota jest przerywany, gdy jego stężenie w roztworze spadnie poniżej 0,001 g Au/l. Po zakończeniu strącania roztwór się filtruje, a otrzymany piasek zanieczyszczonego złota zawraca do ługowania zasadniczego.

3.8. Odzysk złota ze złomu przedmiotów pozłacanych

Przedmioty platerowane złotem, złom złota zawierający luty miękkie (Pb-Sn), będą w najlepszym razie zawierać około 5% złota. Przerób takiego złomu może być ekonomicznie uzasadniony pod warunkiem, że skala przedsięwzięcia będzie odpowiednio duża i cena, którą zapłacimy za ten złom będzie niska. Jest faktem powszechnie znanym, że nawet rafinerie metali szlachetnych nic przerabiają takiego złomu tylko odsprzedają go hutom lub rafineriom miedzi, które przetapiają go razem z miedzią blister na anody, po to, aby w procesie elektrorafinacji miedzi odzyskać złoto, srebro oraz platynowce w postaci szlamu anodowego. Bardzo duży procent złomu elektronicznego kwalifikuje się do tej kategorii złomu. Jeśli mamy niewielkie ilości takiego złomu np. pozłacane oprawki okularów, to można go użyć zamiast miedzi do obniżenia zawartości złota w złomach bogatych w złoto, przez co uzyskujemy dodatkowy zysk. Natomiast jeśli złoto jest naniesione na powierzchnię metalu, a tak jest w przypadku taniej biżuterii, to bardziej ekonomicznie będzie go usunąć na drodze elektrolitycznej, w której elektrolitem jest prawie czysty kwas siarkowy, dzięki czemu ogranicza się rozpuszczanie metali bazowych (1 l czystego kwasu siarkowego + 38 g destylowanej wody i 10–14 g gliceryny). Katoda wykonana jest z ołowiu, a anodą jest złom, z którego usuwamy warstwę złota. Napięcie pomiędzy katodą a anodą powinno wynosić 3–6 V. Rozpuszczające się anodowo złoto nie osadza się na katodzie, tylko opada na dno elektrolizera w postaci proszku. Ta metoda jest bardzo wydajna, bo wystarczy kilka sekund, aby warstwa złota została usunięta z kawałka złomu, przy czym bardzo niewiele metalu bazowego przechodzi do elektrolitu. Koniec procesu manifestuje się spadkiem wartości natężenia płynącego prądu do wartości bliskiej zero, co jest wywołane pasywacją całkowicie odsłoniętej powierzchni miedzi lub jej stopu.

Inna metoda polega na usuwaniu powłok złota w procesie anodowego roztwarzania w alkalicznych roztworach jodkowych. Mechanizm takiego procesu jest następujący:

Reakcje zachodzące na anodzie:

$$8J^- = 4J_2 + 8e^- \tag{3.44}$$

$$2Au + J_2 = 2AuJ \tag{3.45}$$

$$2AuJ + 2J^- = 2(AuJ_2)^- \tag{3.46}$$

$$3J_2 + 6OH^- = JO_3^- + 5J^- + 3H_2O \tag{3.47}$$

Reakcje zachodzące na katodzie:

$$2(AuJ_2)^- + 2e^- = 2Au + 4J^- \tag{3.48}$$

$$JO_3^- + 3H_2O + 6e = J^- + 6OH^- \tag{3.49}$$

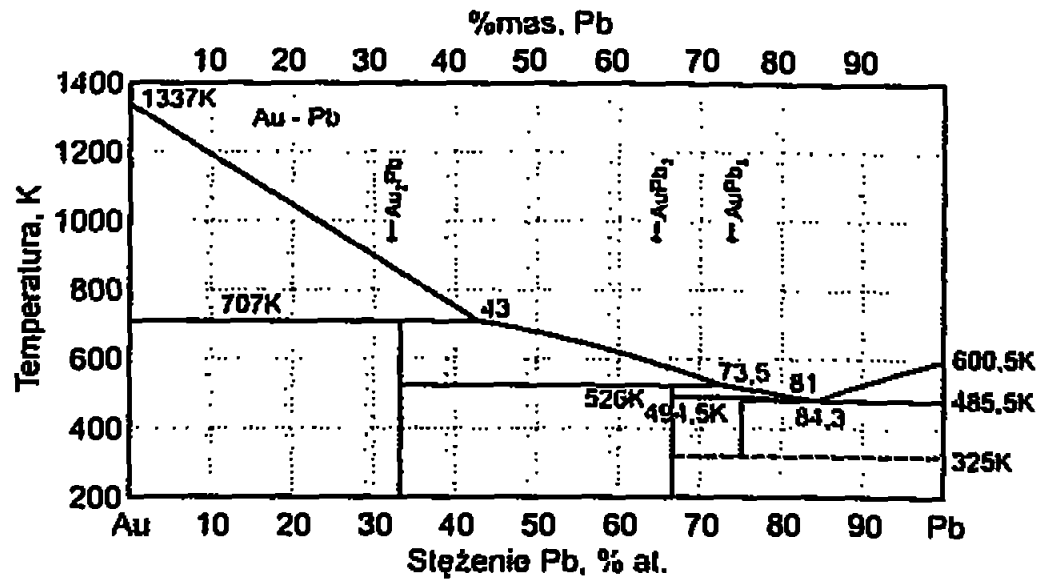
Złoto tworzy kompleksy jodkowe na anodzie, po czym wydziela się na katodzie. Ponieważ proces jest elektrochemicznie zrównoważony, to skład elektrolitu nie powinien ulegać zmianie. Niestety na skutek reakcji dwutlenku węgla zawartym w powietrzu z KOH znajdującym się elektrolicie, następuje jego zużywanie zgodnie z reakcją:

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O \tag{3.50}$$

Zmniejszaniu się stężeniu jonów OH^- zapobiega się przez dodanie do elektrolitu wodorotlenku wapnia:

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2KOH + CaCO_3 \tag{3.51}$$

Innym bardzo ciekawym sposobem usuwania warstw złota z przedmiotów pozłacanych jest ich zanurzanie w ciekłym ołowiu. Ołów bardzo dobrze rozpuszcza złoto (rys. 3.13), tak że przy zawartości złota 15%, temperatura cutektyki wynosi tylko 485 K. Otrzymany stop poddaje się procesowi elektrorafinacji, w wyniku czego otrzymuje się czysty ołów i złoto w szlamach anodowych. Drugi sposób polega na utlenieniu ołowiu w piecu kupelacyjnym.



Rys. 3.13. Układ równowag Au-Pb [15]

3.9. Odzysk złota ze złomu laboratoryjnego

Bardzo cennym złomem może być złom sprzętu laboratoryjnego, medycznego, kontrolno-pomiarowego i chemicznego. Skład takiego złomu może się zmieniać w szerokich granicach, przy czym składnikami złomu mogą być naczynia wykonane w całości ze złota lub platynowców. Uszkodzone monety oraz złom jubilerski mogą być także zaliczone do tej kategorii złomu. Złom rozpuszcza się w wodzie królewskiej, przy czym nadmiar HNO_3 usuwa się przez dodanie kwasu solnego i gotowanie, aż do otrzymania galaretowatej masy. Następnie dodajemy wody destylowanej oraz kwasu solnego i powtórnie gotujemy otrzymany roztwór. W przypadku przerobu małych ilości złomu stopów złota o wysokiej zawartości tego metalu stosuje się rozpuszczanie w gorącej wodzie królewskiej lub w gorącym kwasie solnym z dodatkiem czynnika utleniającego, jak np. jednego z chlorowców lub nadtlenku wodoru. Jeśli złom zawiera zbyt dużo srebra, to wówczas tworzący się AgCl może blokować dostęp wody królewskiej do rozpuszczanego złomu i zahamować cały proces. W następnym etapie złoto wytrąca się z roztworu w wyniku selektywnej redukcji. Jeśli miedź i ołów są obecne w roztworze, to najlepszym czynnikiem redukującym złoto jest SO_2 lub hydrazyna N_2H_4. Natomiast jeśli w roztworze oprócz złota są platynowce, to do redukcji złota należy użyć kwasu szczawiowego $(COOH)_2$ lub wodorosiarczanu(IV) sodu ($NaHSO_3$).

W przypadku stopów złota z miedzią, które mogą również zawierać srebro i nikiel, stosujemy rozpuszczanie stopu w rozcieńczonym kwasie siarkowym, przez który przepuszczamy powietrze. Pozwala to na oddzielenie złota od metali podstawowych. Zawartość złota w stopie nie może przekraczać 25%, przy czym stop powinien być bardzo rozdrobniony.

Do tej grupy materiałów można także zaliczyć tzw. zmiotki, w których zawartość złota waha się w granicach 0,5–10%. Najbardziej popularną metodą przerobu tych zmiotek jest ich stopienie z odpadami srebra i ołowiem. Jako topników używa się węglanu wapnia, krzemionki, tlenku ołowiu, a oprócz tego dodajemy koksiku oraz materiału zawierającego siarkę. Materiał jest mieszany, a następnie brykietowany i topiony. Otrzymana faza metaliczna zawiera ołów i prawie całą ilość metali szlachetnych. Jest ona następnie konwertorowana do stopu Dore'a, który zawiera kilka procent złota. Żużel z tego procesu zawiera minimalne ilości metali szlachetnych i może zostać wyrzucony. Pomiędzy metalem i żużlem powstaje kamień miedziowo-niklowy. Stosunkowo duża zawartość srebra w fazie siarczkowej sprawia, że ten materiał powinien być przerabiany celem odzysku tego metalu.

3.9.1. Złomy zielonego złota

Zielonym złotem nazywamy stop złota ze srebrem, przy czym zawartość srebra może dochodzić do 25% (rys. 3.6). Rozpuszczanie takiego materiału w wodzie królewskiej jest praktycznie niemożliwe, ponieważ tworzy się AgCl, który blokuje dostęp kwasów do powierzchni złomu i uniemożliwia zachodzenie procesu. Zielone złoto zawiera zbyt dużo złota, aby srebro mogło być rozpuszczone w kwasie azotowym(V) (HNO_3) i zbyt dużo srebra, aby mogło być rozpuszczone w wodzie królewskiej. Jak więc poradzić sobie z tym problemem? Wyjściem z tej sytuacji jest dołożenie srebra, miedzi lub cynku do złomu celem obniżenia zawartości złota poniżej 25%, a następnie rozpuszczenie metali bazowych oraz srebra w kwasie azotowym(V), a trzymanego osadu złota w wodzie królewskiej.

$$Ag + 2HNO_3 = AgNO_3 + NO_2 + H_2O \tag{3.52}$$

Alternatywnym rozwiązaniem może być dołożenie do złomu czystego złota, tak aby zawartość srebra obniżyć w nowym stopie do poziomu niższego niż 10%. Otrzymany stop można następnie zgranulować i rozpuścić w wodzie królewskiej.

$$Au + 4HCl + HNO_3 = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O \tag{3.53}$$

Stop może być rozpuszczony także w kwasie solnym w obecności chloru:

$$Au + HCl + \frac{3}{2}Cl_2 = H[AuCl_4] \tag{3.54}$$

Dalsza procedura postępowania jest już identyczna ze schematem omawianym wcześniej.

3.9.2. Przerób ziomów złota zawierających luty ołowiowe

Jeśli ołów i cyna będą obecne w złomie złota, to sprawiają wiele kłopotów, nawet jeśli ten złom jest bogaty w złoto. Dlatego przed przystąpieniem do przetapiania złota

z miedzią lub innym metalem, celem obniżenia zawartości złota, należy bardzo uważnie przyglądnąć się każdemu fragmentowi złomu. Jeśli zauważymy jakiekolwiek ślady miękkiego lutu, należy taki kawałek wrzucić do gotującego się stężonego kwasu solnego (HCl) i po pewnym czasie fragment lutu straci swoją przyczepność do podłoża i można go będzie łatwo zdrapać. Po usunięciu lutu stop złota należy umyć i dołączyć do pozostałego złomu. Następnie obniżamy zawartość złota przez dodanie miedzi i po stopieniu granulujemy lub rozdrabniamy za pomocą metod mechanicznych (walcowanie, wiórowanie). Rozdrobniony stop rozpuszczamy w roztworze kwasu azotowego(V) (1 część HNO_3 1 część wody). Jeśli w złomie jest obecna cyna, to podczas jego roztwarzania, utworzy się pasta ($xSnO_2 \cdot yH_2O$). Natomiast ołów obecny w złomie utworzy azotan(V) ołowiu ($Pb(NO_3)_2$), który jest dobrze rozpuszczalny w wodzie. Otrzymany osad płuczemy gorącą wodą, bacząc, aby nie tracić fragmentów osadu. Osad będzie mieszaniną fragmentów złota, pasty cynowej ($xSnO_2 \cdot yH_2O$) i fragmentów metalu bazowego, które nie zdążyły przereagować z kwasem azotowym(V). Nie wolno dopuścić do wysuszenia tego osadu. Osad umieszczony w parownicy zalewamy roztworem kwasu siarkowego(VI) (1 część H_2SO_4 + 1 część H_2O) i podgrzewamy. W wyniku reakcji cyna zawarta w paście oraz wolna cyna przejdzie do roztworu. Całość przelewamy do dużej zlewki i dolewamy dużo wody destylowanej. Następnie pozostawiamy roztwór do dekantacji, po czym usuwamy większość roztworu znad osadu. Pozostałość filtrujemy, a osad pozostały na sączku płuczemy dużą ilością gorącej wody. Przepłukany osad rozpuszczamy w wodzie królewskiej i przerabiamy w znany już sposób. Zaleca się przed przystąpieniem do roztwarzania złomu dokonać jego segregacji; te jego fragmenty, które zawierają ślady lutu przerabiać osobno.

3.9.3. Przerób złomu białego złota

Są dwa rodzaje białego złota: złoto białe drogie, które jest stopem złota i palladu oraz złoto białe „tanie", które jest stopem złota z niklem. Większość złota białego spotykanego w praktyce należy do tej drugiej kategorii, czyli jest stopem Au-Ni. Niemniej niektóre gatunki złomu złota białego, które są używane w pracach dentystycznych zawierają pallad i platynę lub tylko platynę. Ponadto złota białego używa się podczas produkcji najwyższej jakości wyrobów jubilerskich. Najprostszym sposobem rozróżnienia, czy w złocie białym jest nikiel lub platyna, jest wykonanie „rysy" na kamieniu probierczym za pomocą badanego kawałka złomu. Przy czym ta „rysa" musi być stosunkowo gruba. Na tak przygotowaną rysę dajemy 1–2 krople kwasu azotowego lub wody królewskiej. Kiedy „rysa" zostanie rozpuszczona, dodajemy kilka kropel zasady amonowej (NH_4OH) celem zneutralizowania kwasu. Położenie na tym roztworze kropelki odczynnika dmg (dimetyloglioksymu $CH_3C(=NOH)C(=NOH)CH_3$) spowoduje zabarwienie się roztworu na kolor jasnoczerwony, jeśli w stopie znajdował się nikiel. Niestety niektóre białe złoto zawiera nikiel oraz pallad i dlatego zawsze w przypadku złota białego będziemy musieli zrobić drugą próbę na zawartość palladu. Mały kawałeczek próbki (kilka miligramów) kładziemy na kamieniu probierczym lub

szkiełku zegarkowym, a następnie rozpuszczamy go w kilku kroplach wody królewskiej. Następnie dodajemy kilka kropel odczynnika dmg. Jeśli w stopie był pallad, to z roztworu wydzieli się obfity osad o kolorze jasnożółtym. Następnie dodaje się tyle kropel zasady amonowej, aż badany roztwór zacznie mieć zapach amoniaku; jeśli nikiel jest obecny obok palladu, to kolor jasnożółty przejdzie w czerwony.

W przypadku gdy w stopie była obecna platyna, to roztwór zabarwi się od żółtego do brązowego w obecności chlorku cyny(II) ($SnCl_2$). Trzeba zawsze pamiętać o sprawdzeniu tego odczynnika przed próbą! Jeśli identyfikacja stopu zostanie zakończona, to dalsza droga jest stosunkowo prosta. Jeśli białe złoto zawiera nikiel, to stop ten można przerabiać tak jak stop Au-Cu. Jeśli mamy do czynienia ze stopem Au-Pd lub Au-Pt, to należy je przerabiać tak jak stopy platyny. Przedstawiona metoda identyfikacji stopów złota jest szybka i daje w większości przypadków poprawny wynik. Nic w każdym przypadku opisane powyżej próby dają pozytywny wynik, ale tam gdzie to jest możliwe, należy je stosować.

3.9.4. Odzysk złota pomieszanego z tworzywami ceramicznymi

Czasem można spotkać kawałki złota lub jego stopu pomieszane z piaskiem, porcelaną, szkłem lub emalią. W wielu przypadkach przetopienie takiej mieszaniny z odpowiednim topnikiem pozwoli na osiągnięcie rozdziału stopu od utworzonego żużla. Jeśli przetop takiego złomu jest niemożliwy, to wówczas złom kładziemy na ołowianą tackę, którą z kolei umieszczamy na łaźni piaskowej i zalewamy kwasem fluorowodorowym (HF).

Podgrzewany kwas zacznie rozpuszczać tworzywo ceramiczne, przy czym aby przyspieszyć proces należy roztwór mieszać za pomocą złotego, platynowego lub gumowego pręta. Kwas fluorowodorowy jest niezwykle agresywny i dlatego należy pracować pod wyciągiem i w odzieży ochronnej, ponieważ jego kontakt ze skórą wywołuje trudne do zagojenia rany. Trzeba również pamiętać, że opary kwasu HF atakują szkło i dlatego przechowuje się go w plastykowych opakowaniach umieszczonych w zamrażalniku lodówki:

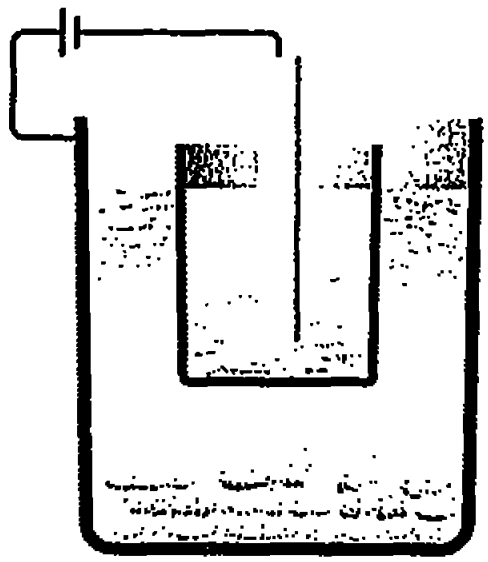
$$SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O \qquad (3.55)$$

Kwasu fluorowodorowego można użyć kilkakrotnie zanim zostanie zużyty, dlatego magazynuje się go osobnych butelkach z naklejonymi etykietkami (np. jednokrotnie, dwukrotnie używany).

3.9.5. Przerób złomu złota zielonego połączonego z platyną

Niektóre wyroby jubilerskie zrobione są ze złota zielonego (dolna część) zlutowanego z platyną (górna część). Taki materiał może być przerabiany na dwa sposoby. Pierwsza metoda polega na stopieniu przerabianego złomu z mosiądzem lub miedzią

celem obniżenia zawartości złota w otrzymanym stopie. Następnym etapem jest rozpuszczenie metali bazowych w kwasie azotowym(V), a uzyskanego osadu w wodzie królewskiej.



Rys. 3.14. Schemat urządzenia do rozdziału złota i platyny

Druga metoda polega na przeprowadzeniu rozdziału platyny i złota w elektrolizerze (rys. 3.14). Na katodzie miedzianej osadzamy złoto, a nierozpuszczona platyna pozostanie na anodzie. Elektrolitem jest cyjanek sodu 25–50 g/l wody. Przy pracy z roztworem cyjankowym należy zachować daleko idące środki ostrożności, a w szczególności nie wolno trzymać tych roztworów w pobliżu kwasów, ponieważ tworzy się bardzo toksyczny cyjanek wodoru (HCN):

$$NaCN + HNO_3 = NaNO_3 + HCN \qquad (3.56)$$

Temperatura elektrolitu powinna wynosić 75–77 ^{o}C, napięcie pomiędzy katodą i anodą 8–10 V, a natężenie prądu wysokie. Aby zapobiec odpadaniu z katody fragmentów złota, należy katodę umieścić w bawełnianym worku. Takie rozwiązanie pozwoli na prowadzenie procesu bez dozoru, co jest bardzo istotne, gdyż proces jest efektywny, ale wolny.

Następna metoda rozdziału platyny od złota polega na zastosowaniu pojemnika ze stali nierdzewnej z mieszadłem oraz katody grafitowej umieszczonej w porowatym tyglu ceramicznym. Złoto, miedź i inne metale bazowe przechodzą ze złomu do roztworu zewnętrznego na skutek anodowego roztwarzania i tam pozostają, bo ich kationy są zbyt duże, aby przeniknąć przez ściankę tygla. Sumaryczną reakcję, zachodzącą podczas roztwarzania jest reakcja Elsnera.

$$4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH \qquad (3.57)$$

Metale, które przeszły do roztworu, wytrąca się w procesie cementacji za pomocą pyłu cynkowego. Platyna lub pallad pozostaną na dnie pojemnika stalowego, ponieważ te metale nie rozpuszczają się w roztworach cyjanowych. Kąpiel zawiera 25–50 g NaCN/l wody. Zwiększenie stężenia cyjanku sodu do 75 g/l przyspiesza wydatnie proces. Następny etap polega na usunięciu kationów z roztworu cyjankowego, aby go zregenerować.

Otrzymany roztwór elektrolizujemy, przy czym wygodnie jest użyć wiórów stalowych lub miedzianych jako katody, a grafitu jako anody. Proces elektrolizy roztworu może być prowadzony w innym naczyniu, a zregenerowany elektrolit zawracany do procesu anodowego roztwarzania:

$$Na[Au(CN)_2] = Na^+ + Au[(CN)_2]^- \qquad (3.58)$$

$$Au[(CN)_2]^- + e = Au + 2CN^- \qquad (3.59)$$

Wiórki stalowe rozpuszcza się następnie w rozcieńczonym roztworze kwasu siarkowego celem odzysku metali szlachetnych. Przed tą operacją należy bardzo dokładnie zmyć te wiórki, aby nie pozostał ślad cyjanku, bo jeśli tego nie dopełnimy to wytworzymy toksyczny cyjanek wodoru (HCN). Pozostały osad zawierający metale szlachetne przemywamy gorącym roztworem (1:1) kwasu siarkowego(VI), a następnie dużą ilością wody. W następnej kolejności filtrujemy i suszymy osad, który jest już gotowy do normalnego przerobu. Uwolnioną platynę i/lub pallad przemywamy w małej ilości gorącego roztworu kwasu azotowego(V) (1:1), a następnie w wodzie. Osad filtrujemy, po czym suszymy go, a następnie przerabiamy. Wszystkie roztwory używane w opisanych powyżej procesach sprawdzamy zawsze na zawartość metali szlachetnych (złoto, srebro i platynowce) za pomocą chlorku cyny(II) $SnCl_2$ i odczynnika dmg. Jeśli przeprowadzone próby wykażą obecność metali szlachetnych, to roztwory przechowuje się do dalszego przerobu.

Pracując z roztworami cyjanowymi musimy pamiętać jeszcze o tym, że są one niestabilne i rozkładają się bardzo szybko w temperaturze powyżej 77 °C. W temperaturze wrzenia rozkład tych związków jest gwałtowny i następuje z wydzieleniem się amoniaku (NH_3) i mrówczanu sodu (HCOONa). Cyjanki są trwałe poniżej temperatury 46 °C, ale aby proces usuwania złota lub nałożonych warstw zachodził z zadowalającą szybkością, to temperatura kąpieli musi przewyższać 75 °C. Wówczas można wyczuć zapach migdałów, co większość ludzi przyprawia o mdłości i dlatego należy zawsze pracować pod wyciągiem i unikać wdychania wszelkich oparów. Dużym problemem jest utylizacja zużytych roztworów cyjanowych, mimo że są one nietrwałe i z czasem ulegają degradacji. Roztwory te mogą być rozcieńczone w dużej ilości zimnej wody, a następnie zadane chlorianem(I) sodu·woda(1/5) ($NaClO \cdot 5H_2O$) i wytrzymanie ich przez 24 godziny przed wyrzuceniem. Konieczne jest tu użycie zimnej wody, gdyż w innym przypadku mogłaby nastąpić dekompozycja chloranu(I) sodu.

$$NaCN + NaClO + H_2O + 0{,}5O_2 = 2NaOH + NaCl + CO + 1/2N_2 \qquad (3.60)$$

Podczas pracy z chloranem(I) sodu należy używać rękawiczek gumowych, ponieważ jest to silny utleniacz. Jeśli przypadkowo nastąpi rozlanie roztworu cyjanowego, to należy posypać rozbryzgi chloranem(I) sodu i rozcieńczyć za pomocą zimnej wody, a następnie po rozkładzie cyjanków pozostałość osuszyć i umyć. Należy zawsze unikać bezpośredniego kontaktu z roztworami cyjanowymi, nawet w takim przypadku, gdy przeprowadzono ich neutralizację.

3.9.6. Przerób złomu stopów Au-Ag o małej zawartości srebra (Ag < 10%)

Jeśli w stopie mamy przykładowo do 10% Ag, to możemy dodać do stopu czystego złota i uzyskać nowy stop o żądanym składzie. Możemy również rozdzielić złoto od srebra zgodnie z następującym procesem.

Proces ten możemy podzielić na kilka etapów:

- Rozpuścić rozdrobniony stop w wodzie królewskiej ($1HNO_3 + 3HCl$)

$$HNO_3 + 3HCl = Cl_2 + NOCl + 2H_2O \qquad (3.61)$$

$$2Au + 3Cl_2 = 2AuCl_3 \qquad (3.62)$$

$$Au + NOCl = AuCl_3 + 3NO \qquad (3.63)$$

$$2Ag + Cl_2 = 2AgCl \qquad (3.64)$$

- Odparować roztwór do syropu – operację powtórzyć trzykrotnie każdorazowo rozpuszczać syrop w stężonym HCl.
- Rozpuścić syrop w wodzie o trzykrotnej objętości syropu. Odczekać aż AgCl opadnie na dno, następnie roztwór przefiltrować, a otrzymany osad AgCl przemyć wodą. Otrzymany chlorek srebra przerobić osobno.
- Przepuścić SO_2 przez roztwór celem wytrącenia złota.

$$2H[AuCl_4] + 3SO_2 + 6H_2O = 2Au + 3H_2SO_4 + 8HCl \qquad (3.65)$$

Filtrować uzyskany roztwór, a otrzymany osad złota gotować w roztworze (1:1) kwasu siarkowego. Następnie przemyć go wodą celem usunięcia kwasu.

- Przetopić osad złota z udziałem boraksu i azotanu(V) sodu.
- Odlać anody ze złota przeznaczonego do rafinacji elektrolitycznej.
- Złoto rafinować elektrolitycznie.
- Następnie złoto katodowe topić i odlewać.

3.9.7. Przerób złomu stopu Au-Ag o dużej zawartości srebra

Technologia przerobu złomu tego stopu uwzględnia możliwość rafinacji srebra lub poprzestania na otrzymaniu chlorku srebra. W obu wypadkach otrzymuje się osad złota, który można przetopić lub poddać dalszej rafinacji. Proces składa się z następujących etapów:

- Rozpuszczanie rozdrobnionego stopu Au-Ag w roztworze kwasu azotowego(V) ($1HNO_3 + 1H_2O$).

$$Ag + 2HNO_3 = AgNO_3 + NO_2 + H_2O \qquad (3.66)$$

- Rozcieńczanie roztworu za pomocą wody destylowanej, a następnie odfiltrowanie osadu, który jest złotem.
- Ustalenie składu roztworu za pomocą dodatku kwasu azotowego(V) (HNO_3), a następnie elektroliza, przy czym katodą jest czyste srebro, a anodą blacha ze stali nierdzewnej.
- Elektrorafinacja srebra, przy czym otrzymane katody z poprzedniego etapu są anodami w elektrolizerze Thuma.
- Topienie i odlewanie czystego srebra.

Inna możliwość polega na tym, że można wytrącić srebro w postaci chlorku z uzyskanego roztworu $AgNO_3$. Następnie rozpuścić otrzymany chlorek srebra (AgCl) w roztworze zasady amonowej i ponownie wytrącić chlorek srebra przez dodanie do roztworu kwasu azotowego(V) (HNO_3).

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3 \qquad (3.67)$$

$$AgCl + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O \qquad (3.68)$$

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 = AgCl + 2NH_4NO_3 \qquad (3.69)$$

- Zamiast kwasu azotowego(V) do rozpuszczania stopu Au-Ag można użyć gorącego kwasu siarkowego(VI) ($1H_2SO_4 + 1H_2O$). Następnie rozcieńczamy otrzymany roztwór za pomocą wody (1:3) i filtrujemy. Otrzymany osad złota przerabiamy za pomocą wcześniej omówionej metody.
- Do otrzymanego roztworu siarczanu(VI) srebra można dodać kwasu solnego lub soli kuchennej i wytrącić chlorek srebra. Strącony osad chlorku srebra (AgCl) należy przepłukać, a następnie przerobić na metaliczne srebro.

3.9.8. Odzysk metali szlachetnych ze stopu Au-Pt-Pd

Cały proces można podzielić na następujące etapy:

- Rozpuszczamy rozdrobniony stop w wodzie królewskiej ($1HNO_3 + 3HCl$). Następnie gotujemy roztwór, aż do uzyskania gęstego syropu. Otrzymany syrop roz-

puszczamy w kwasie solnym i znowu gotujemy do osiągnięcia konsystencji syropu. Tę operację powtarzamy 3–4 razy i jej celem jest odpędzenie kwasu azotowego z roztworu.

Końcowy syrop rozpuszczamy w wodzie destylowanej do 3–4-krotnej objętości syropu. Otrzymany roztwór sączymy celem oddzielenia od niego nierozpuszczalnych substancji (np. AgCl), po czym z roztworu wytrącamy złoto za pomocą SO_2. Roztwór filtrujemy, a oddzielony osad złota gotujemy w roztworze kwasu siarkowego(VI). Następnie osad płuczemy za pomocą wody i rafinujemy według znanych metod.

Pozostały roztwór jest wolny od złota i można go przerabiać celem odzysku palladu. Można zastosować dwie metody odzysku palladu. Pierwszaa metoda polega na zadaniu roztworu odczynnikiem dmg (dimetyloglioksym $CH_3C(=NOH)C(=NOH)CH_3$). Ta metoda wymaga zagęszczenia roztworu wolnego od złota do konsystencji syropu. Ten syrop jest następnie rozpuszczany w wodzie destylowanej o objętości około trzy razy większej aniżeli zajmuje syrop. Następnie otrzymany roztwór zadaje się odczynnikiem o składzie 1/3 dmg, 1/3 wody i 1/3 alkoholu etylowego. Wydzielającym się osadem jest dimetyloglioksymem palladu(IV) o barwie żółtej.

Z chwilą wyraźnego zmniejszenia się szybkości wydzielania się palladu dodajemy jeszcze 25 g do 50 g odczynnika dmg:

$$H_2[PdCl_6] + 2(C_4H_8N_2O_2) = Pd(C_4H_6N_2O_2)_2 + 6HCl \qquad (3.70)$$

lub inaczej zapisane:

$$H_2[PdCl_6] + 2dmg = [Pd(dmg)_2] + 6HCl \qquad (3.71)$$

Osad posiada konsystencję galarety, dlatego powinien być filtrowany przez sączek i płukany za pomocą roztworu o składzie: 60% alkoholu, 10% HCl oraz 30% wody, a następnie wysuszony.

Pozostały roztwór, który jest wolny od złota i palladu gotujemy celem zmniejszenia jego objętości, a następnie dodajemy kwasu solnego. Przykładowo, jeśli roztwór zawierający platynę na początku tego etapu zajmował objętość 2 l, to odparowujemy go do objętości około 1 l i uzupełniamy 1 litrem kwasu solnego. Do gorącego roztworu dodajemy nasycony roztwór chloranu(V) sodu $NaClO_3$ w porcjach nieprzekraczających 25 ml. Kiedy dodamy cały $NaClO_3$, to zagotowujemy roztwór i odparowujemy go do połowy pierwotnej objętości. Celem tego etapu jest przeprowadzenie platyny na +4 stopień utlenienia:

$$H_2[PtCl_4] + NaClO_3 + 2HCl = H_2[PtCl_6] + NaCl + H_2O + O_2 \qquad (3.72)$$

Roztwór nieco schładzamy do około 70 °C i zadajemy chlorkiem amonu NH_4Cl w ilości 0,5 kg na każdy litr roztworu. Należy użyć możliwie czystego chlorku amonu i po rozpuszczeniu go w wodzie przefiltrować otrzymany roztwór. W wyniku reakcji otrzymamy osad koloru pomarańczowo-czerwonego lub żółtego,

którym jest heksachloroplatynian(IV) amonu $(NH_4)_2[PtCl_6]$. Dobrze jest podczas wytrącania się osadu mieszać roztwór mieszadłem. Uzyskany osad filtrujemy i płuczemy nasyconym roztworem chlorku amonu.

$$H_2[PtCl_6] + 2NH_4Cl = (NH_4)_2[PtCl_6] + 2HCl \qquad (3.73)$$

Platynę możemy otrzymać z wydzielonego $(NH_4)_2[PtCl_6]$ na dwa sposoby.

- Mieszamy osad $(NH_4)_2[PtCl_6]$ z dejonizowaną wodą w proporcji 60–70 g osadu na 1 l wody zdejonizowanej, a następnie podgrzewamy roztwór do około 77 °C. Utrzymując osad w stanie zawieszonym, dodajemy hydrazyny (N_2H_4) bardzo powoli, co w efekcie doprowadzi do redukcji platyny w postaci szarego piasku. Hydrazyna jest cieczą dymiącą, higroskopijną, wybuchową i bezbarwną. Jest bardzo silnym reduktorem, zapala się już w 270 °C (samozapłon) i jest związkiem bardzo toksycznym. Jest więc substancją bardzo niebezpieczną, z którą musimy się obchodzić z największą ostrożnością:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] + N_2H_4 = Pt + 6HCl + 2NH_3 + N_2 \qquad (3.74)$$

- Alternatywny sposób redukcji platyny polega na bardzo wolnym ogrzewaniu heksachloroplatynianu(IV) amonu. W wyniku termicznej dekompozycji uwalnia się chlor i otrzymujemy platynę:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] = Pt + 2NH_4Cl + 2Cl_2 \qquad (3.75)$$

- Następnie spieka się platynę w temperaturze 800–900 °C przez 0,5 godziny.
- Ogrzewanie prowadzi do otrzymania gąbki platynowej, która jeśli jest dostatecznie czysta, to stanowi produkt handlowy.

3.10. Odzysk złota ze zużytych roztworów

Do tej grupy zalicza się roztwory zawierające metale szlachetne, które występują w formie jonów prostych i kompleksowych. Są to roztwory potrawienne, zużyte utrwalacze fotograficzne, itp. Z uwagi na dużą różnorodność form, w których występują metale szlachetne stosuje się następujące metody ich odzysku:

- cementacyjna,
- elektrolitycznego osadzania,
- ekstrakcja za pomocą wymieniaczy jonowych.

Bardzo często proces cementowania złota z roztworów cyjankowych opartych na bazie cyjanków metali alkalicznych (*Me*CN) i dicyjanozłocianu(I) potasowego $K[Au(CN)_2]$ prowadzi się za pomocą aluminium. Na płytce aluminiowej osadza się złoto zgodnie z reakcją:

$$3Au(CN)_2^- + Al = 3Au + Al^{3+} + 6CN^- \qquad (3.76)$$

Z uwagi na środowisko alkaliczne zachodzi również reakcja rozpuszczania aluminium:

$$Al + 4OH^- = AlO_2^- + 2H_2 + 0{,}5O_2 + 3e^- \qquad (3.77)$$

Procesowi towarzyszy wydzielanie się wodoru i tlenu, które odrywają złoto cementujące na płytce aluminiowej i dzięki temu zapobiegają pasywacji powierzchni. Metoda ta pozwala na bardzo głębokie usunięcie złota z roztworu, nawet do stężenia 0,0007 g/l. Tak dużą efektywność procesu cementacji zawdzięczamy bardzo dużej różnicy potencjałów standardowych złota i glinu [16].

W praktyce spotykamy różne ciecze, które zawierają kationy metali szlachetnych. Pierwszym krokiem musi być rozpoznanie, z jakim materiałem mamy do czynienia. Przed przystąpieniem do przerobu należy koniecznie sprawdzić, to czy nasz roztwór ma odczyn zasadowy czy kwaśny.

Odczyn roztworu badamy za pomocą papierka lakmusowego (niebieski kolor = odczyn zasadowy; kolor czerwony = odczyn kwaśny). Przypuśćmy, że papierek lakmusowy zabarwił się na niebiesko. Musimy sobie odpowiedzieć wówczas, czy jest to roztwór amoniakalny, czy może cyjanowy. Aby się tego dowiedzieć, przeprowadzamy następujący test. Do próbówki wlewamy tyle badanego roztworu, by jego wysokość wynosiła około 1,5 cm. Należy wziąć do ręki próbówkę w ten sposób, aby można było wyczuć wzrost temperatury roztworu podczas zachodzenia reakcji. Próbówkę należy trzymać pod silnym wyciągiem. Trzymając głowę z daleka od próbówki, dozujemy 4–5 kropli kwasu solnego. Jeśli nasz roztwór zawiera cyjanki, to zaczną się wydzielać pęcherzyki gazu, którym jest bardzo toksyczny cyjanek wodoru (HCN), przy czym nie będziemy odczuwać zmiany temperatury. Jeśli badany roztwór jest roztworem amoniakalnym, to poczujemy bardzo szybki wzrost temperatury cieczy, a z roztworu zaczną się wydzielać białe dymy.

W przypadku roztworów cyjanowych, przed przystąpieniem do określenia rodzaju metali szlachetnych obecnych w roztworze, musimy zmienić odczyn roztworu na kwaśny. W takim wypadku należy dodać wody i zagotować, co powinno spowodować rozkład cyjanków. Następnie do roztworu dodajemy HCl i jeśli pojawiają się bąbelki gazu, to oznacza, że nie rozłożyliśmy całkowicie cyjanków i wydziela się jeszcze cyjanek wodoru.

$$HCl + NaCN = NaCl + HCN \qquad (3.78)$$

Jeśli po dalszym gotowaniu rozłożymy cyjanek, to możemy przystąpić do określenia rodzaju kationów metali szlachetnych. Kilka kropli roztworu o odczynie kwaśnym umieszczamy na powierzchni kamienia probierczego. Do kropli dodajemy chlorku cyny(II) ($SnCl_2$) i jeśli roztwór przybierze kolor śliwkowy lub czarny, to w roztworze znajduje się złoto. Przed tą próbą koniecznie trzeba stwierdzić, czy nasz chlorek cyny(II) jest wciąż aktywny. Aby oznaczyć pozostałe kationy obecne w roztworze – bierzemy 10–20 kropli roztworu, umieszczamy na małej parownicy i dodajemy kilka kropli kwasu solnego. Jeśli srebro, ołów lub rtęć znajdują się w roztworze, to pojawi się

biały osad. Aby stwierdzić, który z tych metali znajduje się w wydzielonym osadzie filtrujemy go na sączku i przemywamy gorącą wodą. Następnie osad przenosimy do małej parownicy i zadajemy stężonym roztworem zasady amonowej. Jeśli tym osadem jest chlorek srebra (AgCl), to przejdzie do roztworu.

Jeśli po dodaniu chlorku cyny(II), roztwór przybierze kolor żółty lub brązowy, to oznacza, że zawiera platynę, a jeśli zawiera pallad, to początkowo przybierze kolor intensywnej zieleni, a po kilku minutach niebiesko-zielony. Obecność palladu może być potwierdzona przez dodanie odczynnika dmg, co powinno spowodować wytrącenie się osadu. Jeśli roztwór będzie zawierał różne kationy, to ich identyfikacja może być utrudniona.

Aby określić, jakie metale są obecne w roztworze i w jakich ilościach (w przybliżeniu), musimy je strącać z roztworu pojedynczo lub w grupach. Niestety niektóre próby przeszkadzają w uzyskaniu potrzebnych informacji o badanym roztworze. Na przykład dodanie do roztworu kwasu solnego, celem określenia tego, czy roztwór zawiera cyjanki, spowoduje wytrącenie chlorku srebra (AgCl) i nie stwierdzimy, czy roztwór zawiera cyjanki. Większość metali można z roztworów wytrącić za pomocą cementacji proszkiem cynkowym. Natomiast nigdy nie wolno mieszać ze sobą roztworów kwaśnych z cyjanowymi.

3.11. Odzysk złota ze złomu elektronicznego

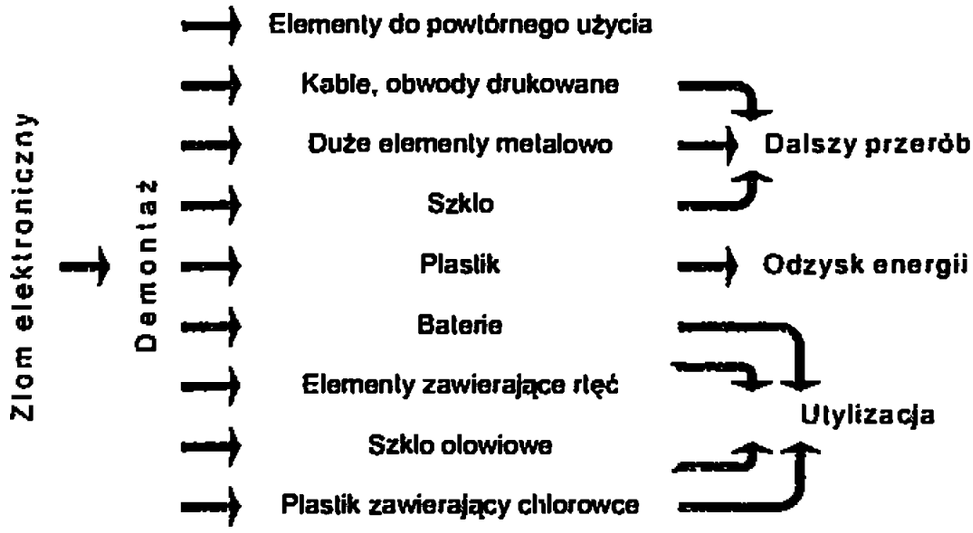
Pod pojęciem „złom elektroniczny" rozumiemy wyprodukowane elementy elektroniczne, które zostały zdyskwalifikowane, ponieważ ich parametry nie odpowiadały stosownym wymaganiom lub te, które znajdowały się w zużytych urządzeniach (komputery, odbiorniki radiowe i TV, itp.). Z uwagi na bardzo szybki rozwój elektroniki, urządzenia tego przemysłu stają się przestarzałe już po kilku latach użytkowania, co sprawia, że lawinowo wzrasta ilość złomu elektronicznego. Ocenia się, że w roku 1998 ilość złomu elektronicznego w Europie wyniosła około 7 000 000 ton i wzrasta w tempie 3–5% rocznie. Poważny udział w złomie elektronicznym zaczynają zajmować przestarzałe komputery osobiste i tak dla przykładu w USA ilość złomowanych komputerów oceniono na 315 milionów w roku 2004 [17]. Materiały tej grupy (zużyte oporniki, obwody drukowane, obwody zintegrowane itp.) są najbardziej zróżnicowane pod względem składu. Jest to powód, dla którego brak jest uniwersalnej metody przerobu tego rodzaju złomów. W przypadku każdego rodzaju materiału potrzebna jest inna metoda jego przerobu. Warstwy naniesionego złota są bardzo cienkie (kilka μm) i mogą stanowić od kilku dziesiętnych procenta do kilku procent wagi całego materiału. Najbardziej ekonomicznie jest usunąć takie warstewki, natomiast pozostałość przesłać do przerobu celem odzysku metali bazowych. Pierwszą czynnością w takim przypadku jest rozdrobnienie materiału celem odsłonięcia powierzchni, na której są naniesione warstwy złota.

Następną operacją jest zazwyczaj segregacja przerabianego materialu. Przy takim przerobie nie zaleca się spalania plastyku, ponieważ złoto dyfunduje do metalu bazowego, co uniemożliwia jego ekstrakcję. Proces polega na lugowaniu materialu za pomocą roztworu cyjanku sodu (10–20 g/l NaCN), a jako czynnik utleniający stosuje się napowietrzanie roztworu lub dodatek kwasu metanitrobenzoesowego (NO_2-C_6H_4-COOH). Można także stosować peroksodisiarczan(VI) potasu $K_2S_2O_8$ i nadtlenek wodoru H_2O_2, alc mają one tendencje do utleniania jonu cyjanowego. Metale bazowe (Fe, Ni, Co) są rozpuszczane tylko w ograniczonym stopniu. Jeśli metalem bazowym jest miedź lub bogate w miedź stopy, to wówczas należy do roztworu dodać cyjanku cynku lub ołowiu jako inhibitorów celem powstrzymania rozpuszczania się metalu bazowego. Złoto z tych roztworów jest odzyskiwane za pomocą cementacji proszkiem cynku po uprzedniej redukcji nadmiaru czynnika utleniającego za pomocą hydrazyny lub formaldehydu. Ponadto złoto można odzyskać z roztworu na drodze elektrolizy, przy czym anodą może być grafit. W takim wypadku stosuje się gęstość prądową 100 A/m^2 na katodzie przy napięciu 3–4 V. Złoto odzyskuje się z warstw naniesionych na inne metale na drodze elektrolitycznej, przy czym anodą jest material pokryty złotem. Przed elektrolizą powinno się zredukować nadmiar czynnika utleniającego. Metody tej nic powinno się stosować do odzysku złota z materialu zajmującego dużą objętość, ponieważ pole elektryczne jest niedostępne w wewnętrznych warstwach przerabianego materialu z powodu występowania efektu ekranowania przez warstwy zewnętrzne. To sprawia, że część złota nie jest odzyskiwana.

Oprócz metali szlachetnych, złom elektroniczny zawiera substancje zagrażające środowisku, takie jak ołów, rtęć, kadm, które są składnikami baterii lub kondensatorów, związki bromu, które są opóźniaczami palenia się mas plastycznych.

Na szczególne wyróżnienie zasługuje złom powstały ze zużytych styków elektrycznych. Styki elektryczne występują w przekaźnikach i przełącznikach (kontaktach). Skład styków może się zmieniać w szerokich granicach, począwszy od bardzo drogich o składzie 25% Ir + 75% Pt, do bardzo tanich a wykonanych ze srebra meksykańskiego. Jeśli wiemy, skąd pochodzą styki, to łatwo jest zgadnąć (przynajmniej w przybliżeniu), z jakiego materialu są zbudowane. Styki w urządzeniach przenoszących duże prądy lub stosowane do szybkich zmian kierunku przewodzenia prądu są prawie zawsze zbudowane z wysokogatunkowych materialów. Natomiast małe przekaźniki pracujące w urządzeniach o małym znaczeniu mogą mieć styki ze stopu Monela (Ni-Cu) lub miedzi pokrytej warstwą srebra. Wobec takiej różnorodności składu złomu elektronicznego, koniecznością staje się demontaż złomu jako operacji wstępnej, która powinna mieć na celu:

- powtórne użycie niektórych podzespołów,
- odseparowanie elementów zawierających substancje toksyczne celem ich neutralizacji,
- odseparowanie elementów zawierających metale szlachetne celem uproszczenia ich dalszej przeróbki.



Rys. 3.15. Schemat ilustrujący przerób złomu elektronicznego

Rysunek 3.15 ilustruje schemat zakładu przerobu złomu elektronicznego, który stosuje demontaż jako pierwszy etap procesu, a tabela 3.5 ilustruje przykładowy skład złomu elektronicznego, na którym wykonano badania celem ustalenia technologii jego przerobu.

Tabela 3.5

Przykładowy skład złomu elektronicznego [18]

Metal	Cu	Ni	Fe	Sn	Pb	Al	Au	Ag
Zawartość, %	14,19	3,86	5,36	1,46	0,52	0,08	0,043	0,11

Aby zmniejszyć objętość przerabianego złomu, przeprowadzono segregację mechaniczną. W tym celu złom jest poddawany procesowi cięcia, rozdrabnianiu w młynie młotkowym, a następnie mieleniu w młynie kulowym. Po rozdrobnieniu złom jest rozdzielany na frakcje za pomocą sit, po czym otrzymane frakcje analizujemy pod kątem zawartości metali szlachetnych.

3.11.1. Segregacja mechaniczna złomu

Optymalną drogę przygotowującą złom elektroniczny do procesu ługowania określa się eksperymentalnie. Proces cięcia pozwala na zredukowanie rozmiaru złomu do wymiarów 5–7 mm, a w dalszej kolejności umożliwia zastosowanie rozdrabniacza młotkowego i pozwala na dalszą redukcję wielkości kawałków złomu do rozmiarów mniejszych niż 3 mm. Proces rozdrabniania kończy mielenie złomu w młynie kulowym do rozmiarów mniejszych niż 1 mm. Następnym etapem jest rozdział otrzymanej mie-

szaniny na frakcje. Frakcjonowanie rozdrobnionego złomu może być przeprowadzone za pomocą:

- przesiewania,
- segregacji cząstek złomu ze względu na ich kształt,
- segregacji magnetycznej,
- segregacji wykorzystującej prądy wirowe,
- segregacji w cieczach ciężkich.

Analiza chemiczna otrzymanych frakcji pozwala na określenie tych, w których gromadzi się największa ilość złota. Tabela 3.6 pokazuje, że 99% złota zawartego w pierwotnym złomie gromadzi się we frakcji poniżej 1mm. Powód dla którego najwięcej złota znajduje się we frakcjach drobnych jest taki, że większość złota w elementach elektronicznych znajduje się w postaci łączących przewodów i warstw, które się lepiej separują od materiału podłoża.

Tabela 3.6

Przykładowy rozkład złota w poszczególnych frakcjach przesianego złomu [18]

Rozmiar cząstek mm	Rozkład		Skład	
	Met., %	Au. %	Met., %	Au. ppm
+3	26.6	0,1	97,08	2,84
3–1	60,15	0,9	95,75	24,15
1–0,6	11,1	29,0	12,90	546
0.6–0,5	1,7	16,0	3,70	566
0,5–0,3	0,44	17,0	0,87	535
0.3–0,25	0,01	4.0	–	446
0,25–0.21	–	3,0	–	387
–0,25	–	30	–	756

W każdym przypadku należy zrobić badania wstępne, czy frakcjonowanie materiału złotonośnego daje pozytywny wynik. Tak się czasem zdarza, że zastosowana metoda nie daje pożądanego rezultatu [19].

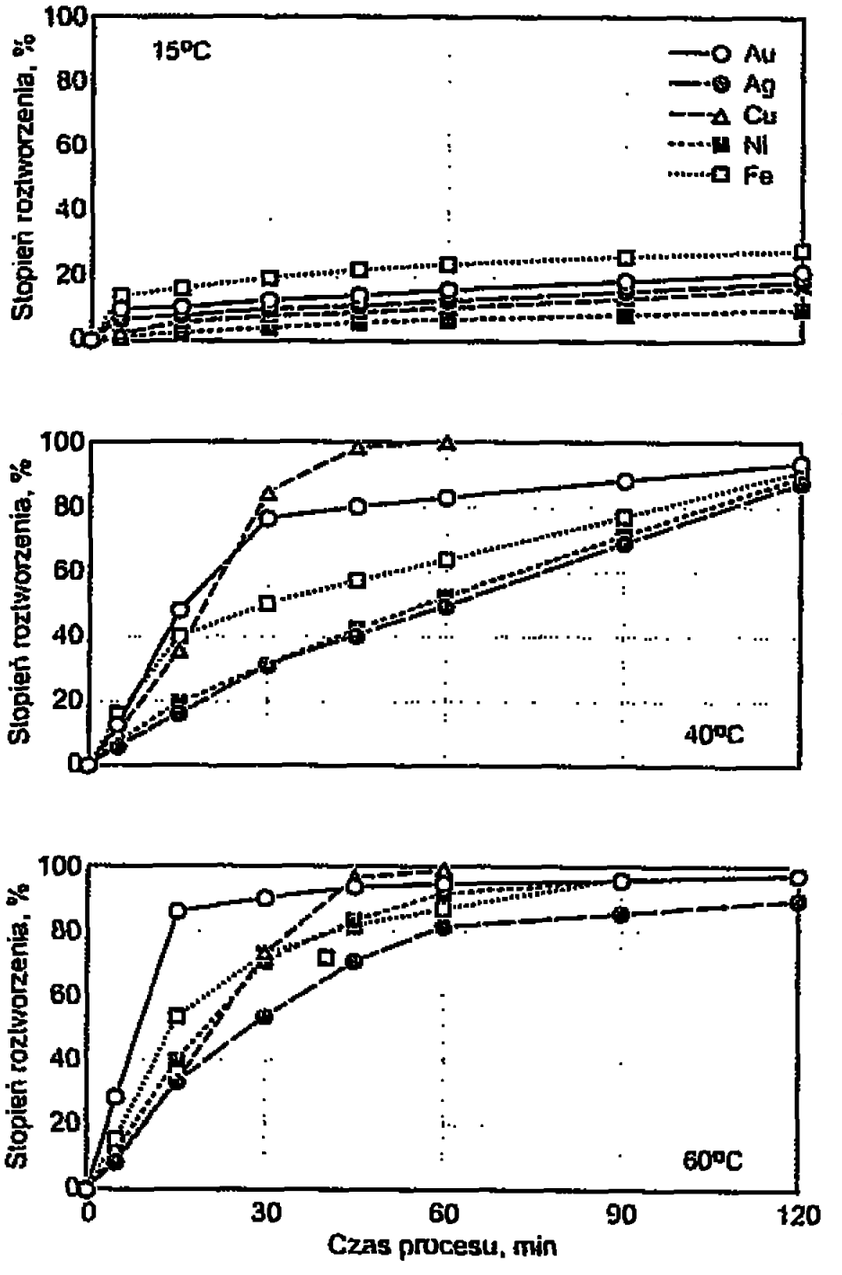
3.11.2. Ługowanie złomu

Średni skład chemiczny złomu, który ługowano za pomocą 50% wody królewskiej (4:1 HCl do HNO_3) podaje tabela 3.7. Należy dobrać taką ilość kwasu do roztwarzania, aby zawartość metali w roztworze docelowym wahała się w granicach 100–140 g/l.

Tabela 3.7

Analiza chemiczna rozdrobnionego złomu o uziarnieniu < 1 mm

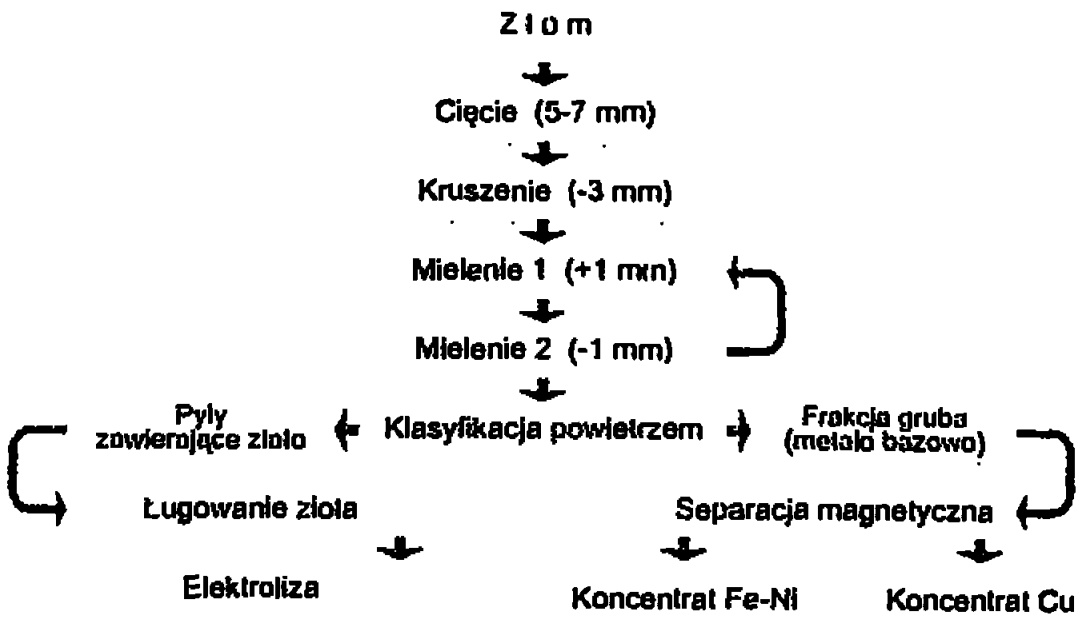
Metal	Cu	Ni	Fe	Au	Ag
Zawartość	27,3%	4,72%	2,0%	738 ppm	887 ppm



Rys. 3.16. Zależność stopnia wyługowania złota ze złomu elektronicznego w zależności od czasu i temperatury [18]

Rysunek 3.16 ilustruje zależność szybkości ługowania złomu od temperatury. Jak łatwo zauważyć, dopiero w temperaturze 60 °C wszystkie metale z wyjątkiem srebra ługują się w całości już po dwóch godzinach.

Złom elektroniczny może być rozpuszczany także w kwasie azotowym, przy czym w tym przypadku srebro, pallad i metale bazowe przechodzą do roztworu, a złoto i pozostałe platynowce do osadu. Ponieważ kwas azotowy jest drogi, to jego część może być zastąpiona kwasem siarkowym [20]. Schemat procesu odzysku złota ze złomu elektronicznego ilustruje rysunek 3.17.



Rys. 3.17. Schemat obrazujący odzysk złota ze złomu elektronicznego [18]

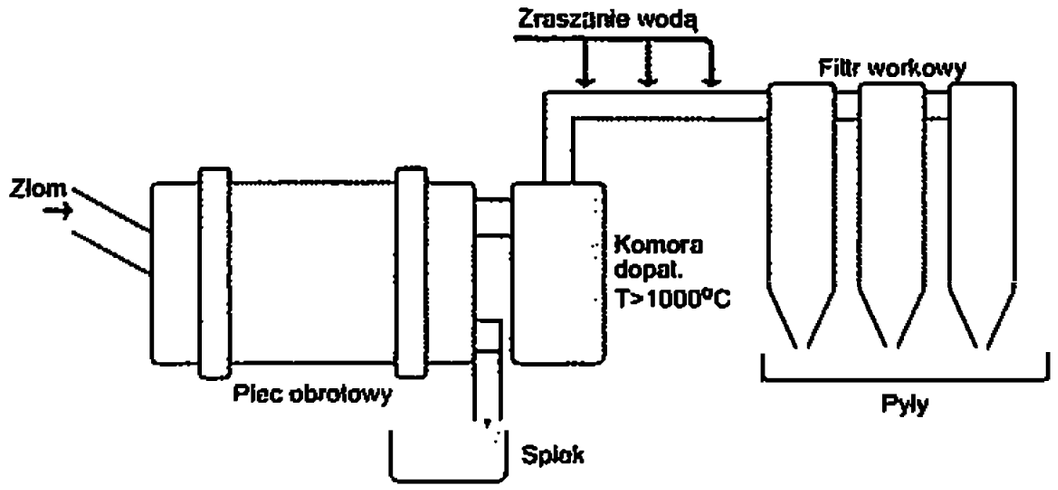
Inną możliwością przerobu złomu elektronicznego zawierające złoto jest spalanie części lotnych złomu, które bardzo często odbywa się w piecu obrotowym, w którym spalany materiał przesuwa się w przeciwprądzie do spalin. Wartość opałową plastyku zawartego w złomie zapewnia autogeniczność procesu.

Niestety spalanie plastyku uwalnia bardzo szkodliwe substancje, jak np. kwas solny, fluorowodorowy oraz organiczne związki bromu, które są dodatkami do plastyków, mające na celu spowolnienie ich spalania [19]. Celem degradacji tych związków, stosuje się urządzenie dwustopniowe (rys. 3.18).

Gazy procesowe po opuszczeniu pieca obrotowego przechodzą przez komorę o wysokiej temperaturze ($t > 1000\ ^{o}C$) i wysokim potencjale utleniającym, dzięki czemu części organiczne spalają się do wody i dwutlenku węgla. Otrzymany spiek poddawany jest dalszym procesom:

- Rozdrabnianie tak przygotowanego materiału przeprowadza się za pomocą młyna młotkowego, a następnie dalsza redukcja wymiarów materiału zachodzi w młynie kulowym.
- Przeróbka hydrometalurgiczna złomu elektronicznego w większości przypadków polega na ługowaniu rozdrobnionego złomu za pomocą alkalicznego roztworu cyjanku sodu przy udziale czynników utleniających:

$$4Au + O_2 + 8NaCN + 2H_2O = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH \qquad (3.79)$$



Rys. 3.18. Schemat urządzenia do spalania części palnych złomu elektronicznego [21]

W procesie ługowania do roztworu przechodzi także miedź, srebro i platynowce, a maksimum rozpuszczalności metali w roztworach cyjanowych obserwuje się przy pH ≈ 10,5. Ze względu na bardzo dużą stabilność jonu $[Au(CN)_2]^-$ złoto strąca się za pomocą cementacji pyłem cynkowym, w wyniku czego tworzy się jeszcze bardziej trwały jon kompleksowy $[Zn(CN)_4]^{2-}$:

$$2Na[Au(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au \tag{3.80}$$

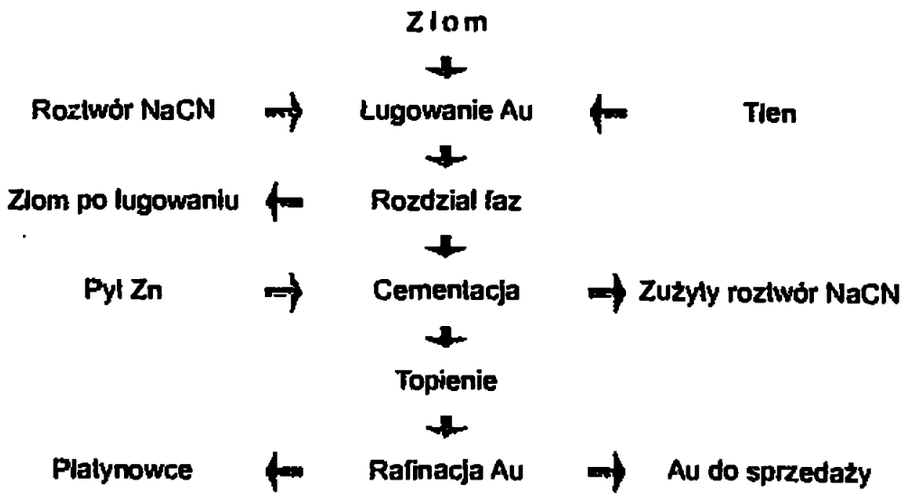
lub inaczej:

$$2Au^+ + Zn = 2Au + Zn^{2+} \tag{3.81}$$

Otrzymany osad po cementacji zawiera złoto, srebro, miedź oraz platynowce. Odzysk złota za pomocą tej metody jest preferowany przez małe zakłady, których dodatni wynik ekonomiczny nie zależy od całkowitej ekstrakcji złota i innych metali szlachetnych.

Osad przemywamy rozcieńczonym kwasem solnym celem usunięcia cynku. Po wysuszeniu i stopieniu osadu w piecu indukcyjnym, otrzymuje się stop zawierający 60–85% Au. Oprócz złota stop ten zawiera miedź, srebro oraz metale z grupy platynowców (PGM) i zazwyczaj nie jest rafinowany w małych zakładach tylko sprzedawany do rafinerii (w Polsce do mennicy państwowej). Dzieje się tak dlatego, że uzyskana cena za złoto w takim stopie jest równa około 99% ceny czystego kruszcu. Zaletą ługowania za pomocą alkalicznych roztworów cyjanowych jest to, że rozpuszczalność metali bazowych jest znacznie mniejsza niż w przypadku zastosowania ługowania kwaśnego.

Pozostały po ługowaniu złom można sprzedać hutom miedzi lub niklu, które są przygotowane do odzysku wielu metali występujących w tego typu materiałach. Schemat takiego zakładu pokazuje rysunek 3.19.



Rys. 3.19. Schemat procesu odzysku złota ze złomu elektronicznego [21]

3.12. Pirometalurgiczne metody przerobu złomów elektronicznych

Zastosowanie metod pirometalurgicznych wiąże się z koncentracją metali szlachetnych w fazie metalicznej oraz odrzuceniem znacznej części materiału wyjściowego w formie żużla. W tej metodzie proces pirometalurgiczny powinien być poprzedzony prażeniem wsadu celem wypalenia materiałów organicznych, a następnie powinno mieć miejsce rozdrabnianie się materiału.

Celem prażenia jest usunięcie substancji organicznych w możliwie niskich temperaturach, ponieważ w wysokich temperaturach redukuje się krzem, który wchodząc do fazy metalicznej czyni ją odporną na rozpuszczanie w kwasach. W takim przypadku dalszy przerób otrzymanego stopu na drodze hydrometalurgicznej mógłby być niemożliwy.

Rozdrabnianie złomu w tej metodzie jest konieczne, ponieważ podkładki ceramiczne, na których znajdują się nałożone warstwy metali szlachetnych, wykonane są z wysokotopliwych materiałów (Al_2O_3), które po stopieniu wsadu, będą pływały po jego powierzchni, zatrzymując metale szlachetne, a dodatki topników będą bardzo wolno tworzyć żużel z takim materiałem. W przypadku gdy topimy materiał silnie rozdrobniony, to unikamy opisanych kłopotów.

Powstająca w procesie faza metaliczna, która służy jako kolektor metali szlachetnych, jest zazwyczaj żelazem lub miedzią. Zastosowanie miedzi ma tę zaletę, że proces odbywa się w niższej temperaturze, a otrzymany stop po odzysku metali szlachetnych można łatwo sprzedać. Natomiast zastosowanie żelaza jako kolektora metali szlachetnych sprawia, że proces zachodzi w znacznie wyższej temperaturze i w następnych

etapach żelazo musi być utlenione lub jego sole utylizowane. Zastosowanie żelaza ma tę zaletę, że niższy potencjał tlenu potrzebny do utlenienia tego metalu sprawia, że współczynniki podziału metali szlachetnych pomiędzy żelazem i żużlem są wyższe niż w przypadku miedzi. Badania laboratoryjne [22] pokazały, że metoda pirometalurgiczna przerobu złomu elektronicznego jest możliwa, przy czym otrzymuje się wieloskładnikowy stop metali zawierający praktycznie 100% metali szlachetnych oraz żużel spełniający normy ługowalności. Tabela 3.8 zawiera dane dotyczące składu chemicznego stopów otrzymanych z przetopu złomu elektronicznego. Oprócz tego złom elektroniczny można przerabiać w konwertorze miedzi i wówczas zawarte w nim złoto oraz inne metale szlachetne przechodzą cały cykl produkcyjny miedzi i są na końcu odzyskiwane ze szlamów anodowych. Także próby pirometalurgicznego przerobu płyt głównych zużytych komputerów w piecu z lancą Ausmelt dały bardzo zachęcające wyniki [23].

Tabela 3.8

Przykładowe składy chemiczne stopów otrzymanych z przetopu różnych złomów elektronicznych [22]

Numer próby	Cu % mas.	Ni % mas.	Sn % mas	Fe % mas.	Pb % mas.	Au % mas.	Ag % mas.	Pt % mas.
1	66,02	9,44	2,94	10,76	0,67	3.08	0,14	0,0727
2	66,55	9,55	17,57	2,13	1.44	0,33	0,05	0,0048
3	62,01	5,17	22,09	3,07	6,06	0,17	0,00	0,0000
4	70,65	4,50	22,72	0,52	1,28	0,21	0,01	0,0022

3.13. Rafinacja złota

Złoto otrzymywane z surowców wtórnych może nie być dostatecznie czyste i zawierać domieszki metali bazowych (Pb, Hg, Sn, ...) oraz domieszki metali szlachetnych (Ag, Pt, Pd, Rh, Ir) i wówczas należy go rafinować. Historycznie złoto było rafinowane przez rozpuszczanie jego domieszek w kwasie azotowym (inkwartowanie) lub w kwasie siarkowym (afinacja). Ta metoda jest obecnie zarzucona ze względu na stosunkowo niską czystość otrzymywanego złota i długotrwałość procesu roztwarzania stopów złota.

Obecnie chemiczna metoda rafinacji złota polega na jego rozpuszczaniu w kwasie solnym w obecności czynnika utleniającego (Cl_2, Br_2, H_2O_2, ...). W wyniku takiego procesu, prawie całe srebro przechodzi do osadu jako AgCl, a metale nieszlachetne i złoto do roztworu. W konsekwencji otrzymamy roztwór zawierający jony kompleksowe złota $[AuCl_4]^-$, pozostałego srebra $[AgCl_2]^-$ oraz jony metali bazowych (np. Pb, Hg, ...). Otrzymany roztwór rozcieńczamy wodą destylowaną (zwiększamy pH roztworu) i pozostawiamy na 24 godziny celem wytrącenia się z roztworu resztek chlorku srebra.

Następnie złoto jest redukowane z roztworu w wyniku dodania do niego kwasu szczawiowego ($(COOH)_2$). Aby otrzymać złoto wysokiej czystości, operacje te muszą być powtórzone kilka razy. Metoda ta mimo swoich zalet jest stosowana wyłącznie do relatywnie małych ilości rafinowanego złota, a więc jest właściwa w przypadku małych warsztatów parających się odzyskiem metali szlachetnych.

Po wysuszeniu oddzielonego osadu/piasku złota, topimy go, używając boraksu ($Na_2B_4O_7$) lub kwasu ortoborowego (H_3BO_3) z domieszką szkła niezawierającego ołowiu. Po stopieniu odlewamy złoto do wygrzanej formy. Przed przetopieniem złota, smarujemy pastą boraksową tygiel (ceramiczny lub ze szkła kwarcowego) i wsypujemy do niego proszek złota, a następnie na powierzchnię tego proszku kładziemy trochę boraksu. Przetop złota prowadzimy w piecu lub w płomieniu palnika. Po stopieniu się złota do tygla wsypujemy trochę azotanu(V) potasu (KNO_3), co pozwoli na utlenienie domieszek.

$$[Me]_{Au} + 2KNO_3 = (MeO)_{żużel} + (K_2O)_{żużel} + 2NO_2 \qquad (3.82)$$

W miarę potrzeby operację dodawania KNO_3 do stopionego złota powtarzamy kilkakrotnie. Jeśli prowadziliśmy proces zgodnie z przedstawionym schematem, to powinniśmy otrzymać złoto o bardzo wysokiej czystości. W przypadku gdy otrzymany metal nie jest dostatecznie czysty, to odlany wlewek możemy przewalcować na cienką blachę, a następnie przetopić ją z boraksem i azotanem potasu. Można również użyć chlorku amonu (NH_4Cl) lub chlorku rtęci zamiast azotanu(V) potasu.

$$[Me]_{Au} + 2NH_4Cl + 0{,}5O_2 = (MeCl_2) + 2NH_3 + H_2O \qquad (3.83)$$

Wszystkie operacje rafinujące złoto należy prowadzić pod wyciągiem, ponieważ wydzielające się w tych procesach gazy są bardzo toksyczne. Oczyszczone w ten sposób złoto jest już zazwyczaj bardzo czyste.

Na skalę przemysłową stosuje się proces Millera, który wykorzystuje różnice w stabilności chlorków złota, srebra oraz metali bazowych. Proces odbywa się w temperaturze 1100 °C i polega na przepuszczaniu chloru przez złoto, przy czym w tej temperaturze chlorki złota nie tworzą się z uwagi na niskie powinowactwo chloru i złota.

$$AuCl = Au + 0{,}5Cl_2 \qquad P_{Cl_2} = 24\,492 \text{ atm.} \qquad (3.84)$$

$$AuCl_3 = Au + 1{,}5Cl_2 \qquad P_{Cl_2} = 49\,506 \text{ atm.} \qquad (3.85)$$

Natomiast chlorki srebra i metali bazowych wykazują w tej temperaturze znaczną stabilność:

$$AgCl = Ag + 0{,}5Cl_2 \qquad P_{Cl_2} = 1{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ atm.} \qquad (3.86)$$

$$CuCl = Cu + 0{,}5Cl_2 \qquad P_{Cl_2} \approx 10^{-8} \text{ atm.} \qquad (3.87)$$

W wyniku chlorowania złota, chlorki srebra, miedzi, żelaza bardzo łatwo wypływają na powierzchnię z uwagi na dużą różnicę gęstości pomiędzy złotem i tworzącymi się chlorkami, które tworzą żużel. Chlorki metali wykazujące się dużą lotnością ($PbCl_2$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $CuCl_2$) przechodzą do gazów procesowych. W pierwszym rzędzie usuwane są metale, które tworzą chlorki o dużej prężności, a następnie tworzy się żużel złożony z chlorków o małej prężności. Koniec procesu poznaje się po tym, że podawany chlor przestaje być zużywany. Dodatkowo do powstającego żużla dodaje się boraksu ($Na_2B_4O_7$) celem jego upłynnienia.

3.13.1. Elektrolityczna rafinacja złota

Proces elektrolitycznej rafinacji złota pozwala na otrzymanie złota o czystości 99,99%, przy czym elektrolitem jest roztwór kwasu solnego 2,5 mol/l oraz 2 mol/l kwasu tetrachlorozłotowego(III) ($H[AuCl_4]$). Podczas procesu elektrolit jest mieszany, a jego temperatura wynosi 65–75 °C. Anodami jest złoto surowe, a katody są wykonane ze złota rafinowanego lub z tytanu. Napięcie wynosi do 1,5 V, a gęstość prądu wynosi 800–1500 A/m^2. Na anodzie zachodzi reakcja roztwarzania złota:

$$Au + 4Cl^- = [AuCl_4]^- + 3e^- \tag{3.88}$$

Na katodzie będzie przebiegała reakcja odwrotna:

$$[AuCl_4]^- + 3e^- = Au + 4Cl^- \tag{3.89}$$

Obecne w rafinowanym złocie domieszki metali szlachetnych (Ag, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru) tworzą szlamy anodowe, które są przerabiane celem odzysku tych metali.

3.14. Topienie złota i jego stopów

Stopy ziota stosowane dla przykładu w dentystyce charakteryzują się zróżnicowanym składem i wysokimi temperaturami topienia. Piece indukcyjne są najczęściej stosowane do topienia metali szlachetnych i ich stopów, ponieważ indukowane w metalu prądy wirowe zapewniają nie tylko wysoką temperaturę, ale także wymuszają ruch metalu, który sprzyja ujednorodnieniu stopów. Topienie stopów metali szlachetnych, np. do celów dentystycznych, wymaga użycia metali o wysokiej czystości i zachowania środków ostrożności, aby zapobiec ich zanieczyszczeniu przez ołów, krzem i inne niepożądane domieszki. W procesie topienia możemy wykorzystać złom po uprzednim oczyszczeniu go w gotującym się kwasie siarkowym. Ale mimo oczyszczenia nie należy całej kąpieli stopu przygotowywać w całości ze złomu. Do niskotopliwych stopów możemy stosować tygle alundowe (Al_2O_3) i kwarcowe (SiO_2), natomiast stopy o znacznej

zawartości platyny i palladu topi się w tyglach cyrkonowych (ZrO_2). Atmosferę redukującą stosujemy wówczas, gdy topimy stop, który zawiera składnik o dużym powinowactwie do tlenu. Jeśli stop ma zawierać wysokotopliwy składnik, to kąpiel musi być przegrzana, aby zapewnić rozpuszczenie się takiego metalu. Po stopieniu należy pozwolić na zakrzepnięcie stopu celem uwolnienia gazu rozpuszczonego w przygotowywanym stopie. Następnie topimy ten stop powtórnie do temperatury o około 50 °C wyższej od temperatury likwidus. Celem usunięcia tlenu zawartego w stopie przed jego odlaniem dodajemy do kąpieli trochę substancji odtleniającej, np. borku(VI) wapnia (Ca_2B). Dodanie większej ilości odtleniacza może obniżyć temperaturę likwidus stopu (do rafinowanego stopu przechodzi Ca i B) i doprowadzić do kruchości stopu na gorąco. Szybkość odlewania powinna być możliwie najmniejsza, ale na tyle duża, aby uniknąć powstawania „śladów płynięcia" metalu. Ta wada powstaje najczęściej w przypadku stopów charakteryzujących się dużą rozpiętością pomiędzy liniami likwidus i solidus. Odlewanie tych stopów odbywa się z odpowiednią prędkością do wykonanej z grafitu grubościennej formy, uprzednio wygrzanej. Forma grafitowa zapewnia odpowiednio szybkie chłodzenie, co w konsekwencji umożliwia otrzymanie bardzo dobrej jakości odlewów. Aby zabezpieczyć odlew przed utlenianiem, kierujemy na formę silny strumień redukującego gazu w taki sposób, aby ochronie przed utlenianiem podlegał także strumień lejącego się metalu.

Literatura

[1] Chen T.T., Dutrizac J.E.: *Gold in the Electrorefining of Copper and the Decopperizing of Copper Anode Slimes*, JOM, August 2004, 48–52

[2] Habaschi F.: *Handbook of Extractive Metallurgy*, vol. III, Wiley-VCH, 1997, 1183–1213

[3] Chmielewski T., Górnicki J.: *Wpływ wybranych jonów metali ciężkich na roztwarzanie złota w natlenionych roztworach cyjankowych*, III Konferencja „Metale Szlachetne" Zakopane–Kościelisko, 3–5 października 2002, 38–60

[4] Kholmogorov A.G., Konova O.N., Kononov Y.S., Pashkov G.L., Zhidkov L.L.: *Gold recovery from arsenopyrite refractory concentrates using hydrometallurgical technology*, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, March 2005, C2–C6

[5] *Gold Recovery, Properties, and Applications*, Ed. E.M. Wise, D. Van Nostrand Company, Inc. 1964

[6] Okamato H., Chakrabarti D.J., Laughlin D.E., Massalski T.B.: *The Au-Cu (Gold--Copper) System*, Bull. Alloy Phase Diagrams, 8, 1987, 454–474

[7] Okamato H., Massalski T.B.: *The Ag-Au (Silver – Gold) System*, Bull. Alloy Phase Diagrams, 4, 1983, 30–38

[8] Okamato H., Massalski T.B.: *Binary Alloy Phase Diagrams*, Metal Park Ohio: Am. Soc. Met., 1, 1990

[9] Okamato H., Massalski T.B.: *The Au-Pt (Gold – Platinium) System*, Bull. Alloy Phase Diagrams, 6, 1985, 46–68

[10] Paulo A., Strzelska-Smakowska B.: *Złoto w ostatniej dekadzie XX wieku*, Przegląd Geologiczny, 44(3), 1966, 213–226
[11] Kucha H.: *Złoto rodzime w złożach miedzi na monoklinie przedsudeckiej*, Rudy i Metale Nieżelazne, 19(4), 1974, 174–175
[12] Kucha H.: *Metale szlachetne w kerogenie*, Rudy Metale, R 27(5), 1982, 211–262
[13] Piestrzyński A., Wodzicki A., Banaszak A.: *Złoto w złożu rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej*, Przegląd Geologiczny, 44(11), 1996, 1098–1102
[14] Mikulski S.Z.: *Złoto z kamieniołomu Złoty Jar k. Złotego Stoku (Sudety)*, Przegląd Geologiczny, 44(12), 1996, 1205–1210
[15] Okamato H., Massalski T.B.: *The Au-Pb (Gold-Lead) System*, Bull. Alloy Phase Diagrams, 5, 1984, 276–284
[16] Sędzimir J.A.: *Precipitation of metals by metals (cementation) – kinetics, equilibria*, Hydrometallurgy 64, 2002, 161–167
[17] Cui J., Forssberg E.: *Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review*, Journal of Hazardous Materials, B99, 2003, 243–263
[18] Kang-In Rhee, Jae-Chun Lee, Churl-Kyoung Lee, Kyung-Hee Joo, Jac-Koo Yoon, Hyo-Rang Kang, Young-Suk Kim, Hun-Joon Sohn: *A recovery of gold from electronic scrap by mechanical separation, acid leaching and electrowinning*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 469–478.
[19] Delfini M., Manni A., Massacci P.: *Gold Recovery from Jewellery Waste*, Minerals Engineering, vol. 13, 2000, 663–666
[20] Paretsky V.M., Antipov N.I., Tarasov A.V.: *Hydrometallurgical method for treating special alloys, jewelry, electronic and electrotechnical scrap*, EDP Congress 2004 Ed. M.E. Schlesinger, TMS 2004, 713–721
[21] Hoffmann J.E.: *Recovering Precious Metals from Electronic Scrap*, JOM 1992 July, 43–48
[22] Bernardes A., Bohlinger I., Rodriguez D., Milibrandt H., Wuth W.: *Recycling of printed circuit boards by melting with oxidising/reducing top blowing process*, EPD Congress 1997 Ed. B. Mishra, The Minerals, Metals & Materials Society, 1997, 363–375
[23] Matusewicz R.W., Baldock B.R.: *Ausmelt Technology for Recycling of Computer Boards and Other High Value Materials*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 701–710

Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału

Ammen C.W.: *Recovery and Refining of Precious Metals*, Second edition, International Thomson Publishing, 1997

Tougarinoff B., Van Goetsenhoven F., Dewulf A.: *Recovery, by a Nitric Acid Cycle, of Gold and Platinum Metals from the Anode Slimes Arising from the Electrolysis of Doré Metal*, Advances in Extractive Metallurgy Proceedings of a Symposium held in London in April 1967, The Institution of Mining and Metallurgy, Elsevier, London 1968, 741–758

Kaltenböck F.J., Sauer E., Wöbking H., Wörz H.: *Electronics Scrap Processing at Brixlegg Copper Works*, METALL, 39 Jahrgang, Heft 11. November 1985, 1047–1048

Sum E.Y.L.: *The Recovery of Metals from Electronic Scrap*, April 1991, JOM, 53–61

Nehl F.H., Murphy J.E., Atkinson G.B., Walters L.A.: *Electrowinning of gold and silver from copper-bearing cyanide solutions*, Mining Engineering, June 1994, 568–572

Dastin P.A.: *Metals recovery from electronic scrap using mineral processing methods*, Proceedings of the International Symposium on waste processing and recycling in mineral and metallurgical industries II, Ed. S.R. Rao, R.M. Amaratunga, G.G Richards., P. D. Kondos, Vancouver, British Columbia, August 20–24, 1995. 245–252

Tenóorio J.A.S., Menetti R.P., Chaves A.P.: *Production of non-ferrous metallic Concentrates from electronic scrap*, EPD Congress 1997 Ed. B. Mishra, The Minerals, Metals & Materials Socicty, 1997, 505–509

Mussatti D., Mager J., Martins G.P.: *Electrochemical aspects of the dissolution of gold cyanide electrolytes containing lead*, Aqueous Electrotechnologies: Progress in Theory and Practice, Ed. D.B. Dreisinger, The Minerals, Metals & Materials Society, 1997, 247–265

Juarez C.M., Dutra A.J.B.: *An Investigation on gold electrowinning from acidic solutions*, Aqueous Electrotechnologies: Progress in Theory and Practice. Ed. D.B. Dreisinger, The Minerals, Metals & Materials Society, 1997, 231–245

Zhang S., Frossberg E., Menad N., Björkman B.: *Metals recycling from electronic scrap by air table separation – theory and application*, EPD Congress 1998 Ed. B. Mishra, The Minerals, Metals & Materials Society, 1998, 497–515

Dönmez B., Ekinci Z., Çelic C., Çolak S.: *Optimisation of the chlorination of gold decopperized anode slime in aqueous medium*, Hydrometallurgy 52, 1999, 81–90

Liavona M.A., Crespo M.C., Fernández A.M., Ibáñez J.L., Zapico R.: *Flame atomic absorption analysis of gold jewellery*, EPD Congress 1999, Ed. B. Mishra, The Minerals, Metals & Materials Society, 1999, 323–332

Barbosa L.A.D., Dutra A.J.B., Sobral L.G.S.: *Electrowinning of gold from diluted cyanide liquors by using modified Zadra cell with simultaneous cyanide destruction by using UV light*, Proceedings of the "REWASS'99 – Global Symposium on Recycling Waste Treatment and Clean Technology", Vol. II, held in San Sebastian, Spain, September 5–9, 1999, Ed. I. Gaballach, J. Hager, R. Solozabal, A publication of The Minerals, Metals & Materials Society, 1999, 1391–1400

Bubcev P.P., Elshin V.V., Leonov S.B., Kichkin A.I.: *Possibilities of decreasing cyanide concentration in the process of gold leaching*, Proceedings of the "REWASS'99 – Global Symposium on Recycling Waste Treatmcut and Clean Technology", Vol. II, held in San Sebastian, Spain, September 5–9, 1999, Ed. I. Gaballach, J. Hager, R. Solozabal, A publication of The Mincrals, Metals & Materials Society, 1999, 1339–1344

Trekhov D.S., O'Meara M.: *Recycling metals using MOCVD process*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Steward, R. Stephens, J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 487–491

Kozlowski J., Czyżyk H., Mazurek T.: *The Recovering Metals and Alloys from the Electronic Scrap*, METALL 54 Jahrgang 11/2000, 645–649

Fitzner K., Pacławski K.: *Badanie kinetyki i mechanizmu procesów redukcji kompleksów chlorkowych złota (III)*, II Krajowa Konferencja „Metale Szlachetne" Nidzica 26–28 wrzesień, 2001

Chmielewski T.: *Możliwości zwiększenia produkcji srebra, złota i platynowców z węglanowych złóż miedzi*, II Krajowa Konferencja „Metale Szlachetne" Nidzica 26–28 wrzesień, 2001

Jeffrey M.I., Ritchie I.M.: *The Leaching and Elektrochemistry of Gold In High Purity Cyanide Solutions*, Journal of the Electrochemical Society, 148(4), 2001, D29–D36

Saleh S.M., Said S.A., El-Shahawi M.S.: *Extraction and recovery of Au, Sb and Sn from electrorefined solid waste*, Analytica Chemica Acta, 436, 2001, 69–77

Kozlowski J., Czyżyk H., Mazurek T.: *Demontaż i przerób wraz z analizą składu wybranych urządzeń złomu elektronicznego zawierających metale nieżelazne i szlachetne*. II Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Ekologia w Elektronice", Przemysłowy Instytut Elektroniki, Warszawa 5–6.12.2002, 153–161

Komacki W.: *Recykling płytek drukowanych*, II Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Ekologia w Elektronice", Przemysłowy Instytut Elektroniki, Warszawa 5–6.12.2002, 143–152

Goodman P.: *Current and Future Uses of Gold in Electronics*, Gold Bulletin, 35/1, 2002, 21–26

Veit H.M., de C. Pereira C., Bernardes A.M.: *Using Mechanical Processing in Recycling Printed Wiring Boards*, 2002 June, JOM, 45–47 JOM

Adaikkalam P., Srinivasan G.N., Venkateswaran K.V.: *The Electrochemical Recycling of Printed-Wiring-Board Etchants*, June 2002, JOM, 48–50

Wódka J., Woźniak B.: *Wydzielanie złota metodą adsorpcji z roztworów amoniakalnych w obecności miedzi*, III Konferencja „Metale Szlachetne" Zakopane–Kościelisko, 3–5 października 2002, 96–110

Kulandaisamy S., Prabhakar Rethinaraj J., Adaikkalam P., Srinivasan G.N., Raghavan M.: *The Aqueous Recovery of Gold from Electronic Scrap*, 2003 August, JOM, 35–41

Arima H., Fujita T., Yen W.-T.: *Gold Recovery from Nickel Catalyzed Ammonium Thiosulfate Solution by Strongly Basic Anion Exchange Resin*, Materials Transactions vol. 44(10), 2003, 2099–2107

Adams M.D.: *On-site gold refining of cyanide liquors by solvent extraction*, Minerals Engineering, 16, 2003, 369–373

Fujita T., Kojun L., Shibayama A., Arima H., Yen W.-T.: *Gold leaching by using ammonium thiosulfate solution and gold recovery by solvent extraction and cementation*, Yazawa International Symposium, Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies, Volume III: Aqueous and Electrochemical Processing, Ed. F. Kongoli, K. Itagaki, C. Yamauchi and H.Y. Sohn, 2003, TMS, 293–305

Gimeno M.C., Laguna A.: *Some Recent Highlights in Gold Chemistry*, Gold Bulletin, 36/3, 2003, 83–92

Lee C.-H., Chang C.-T., Fan K.-S., Chang T.-C.: *An overview of recycling and treatment of scrap computers*, Journal of Hazardous Materials B114, 2004, 93–100

Knipe S.W., Chryssoulis S.L., Clements B.: *Flaky Gold: Problems with Recovery and Mineralogical Quantification*, JOM, July 2004, 58–62

Paclawski K., Fitzner K.: *Kinetics of Gold(III) Chloride Complex Reduction Using Sulfur(IV)*, Metall. Materials Trans. B, vol. 35B, 2004, 1071–1085

Awom A., Thiravetyan P., Nakbanpote W.: *Gold-cyanide adsorption from slag by sawdust fly ash*, "REWAS'04 – Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology", vol. III, held in Madrid, Spain, September 26–29, 2004, Ed. I. Gaballach, B. Mishra, R. Solozabal, N. Tanaka, A publication of The Minerals, Metals & Materials Society, 2004, 1849–1857

Viñals J., Juan E., Roca A., Cruells M., Casado J.: *The Metalozon process for the recovery and recycling of precious metals*, "REWAS'04 – Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology", vol. III, held in Madrid, Spain, September 26–29, 2004, Ed. I. Gaballach, B. Mishra, R. Solozabal, N. Tanaka, A publication of The Minerals, Metals & Materials Society, 2004, 1859–1869

4. Recykling platynowców

Platyna znana była już w VII w. przed naszą erą, o czym świadczy etui pokryte hieroglifami, które znajduje się w Luwrze, a pochodzi z Egiptu. Także w Ekwadorze znaleziono wyroby z platyny, które pochodzą z okresu prekolumbijskiego, co oznacza, że już Indianie znajdywali ziarna platyny rodzimej, którą potrafili spiekać lub stapiać z innymi metalami, np. złotem. Dopiero jednak hiszpańscy konkwistadorzy w XVI w. znaleźli w Kolumbii platynę rodzimą przy okazji poszukiwania złota. Początkowo był to metal, który sprawiał kłopoty, ponieważ ze względu na swoją wysoką temperaturę topienia obniżał podatność srebra i złota na obróbkę przy wyrobie biżuterii. Dopiero w roku 1803 zostały odkryte pozostałe poza rutenem platynowce (pallad, rod, osm, iryd). Natomiast ruten został odkryty dopiero w roku 1844 przez C. Clausa. Wiek XX przyniósł gwałtowny wzrost zapotrzebowania na platynę i inne metale z grupy platynowców. Zwłaszcza przemysł chemiczny stał się głównym konsumentem platyny i dla przykładu w Stanach Zjednoczonych zużycie platyny osiągnęło około 7 Mg w roku 1913. Poważnym producentem platyny była w tym okresie Rosja, gdzie jednak po rewolucji 1917 r. porzucono na kilka lat produkcję tego metalu ze względów ideologicznych. Z tych przyczyn, po I wojnie światowej, największym producentem platyny została Kolumbia, gdzie wydobywa się platynę ze złóż osadowych. W roku 1925 rozpoczęto ponownie w ZSRR eksploatację bardzo dużych pokładów osadowych na Uralu, co sprawiło, że ten kraj stał się największym producentem platyny oraz palladu. Obecnie znaczną ilość tych metali otrzymuje się jako produkt uboczny przy okazji produkcji niklu z rud siarczkowych. Poważnym producentem platyny i palladu stała się także Kanada, gdzie otrzymuje się te metale przy okazji przetopu rud miedziowo-niklowych. Ale największe zamieszanie na rynku platyny zrobiły odkrycia z roku 1924 bardzo dużych pokładów platynowców w Afryce Południowej dokonane przez H. Merensky'ego. Od nazwiska odkrywcy obszar ten nazwano uskokiem Merensky'ego (Merensky Reef). Szacuje się, że te pokłady stanowią 90% światowych zasobów platynowców. Ceny platyny spadły na skutek tego odkrycia o około 50%.

4.1. Właściwości fizyczne platynowców

Metale z grupy platynowców wyróżniają się bardzo cennymi właściwościami fizycznymi, które wykorzystuje się w technice. Są to: wysoka temperatura topienia, niska

prężność par, wysoki współczynnik zmiany oporu elektrycznego z temperaturą oraz niski współczynnik rozszerzalności cieplnej. Wszystkie platynowce posiadają barwę jasną zbliżoną do barwy srebra, przy czym osm wyróżnia się odcieniem niebieskim. Duża odporność chemiczna platynowców oraz ich unikalne właściwości fizyczne sprawiły, że metale te są wykorzystywane do sporządzania wzorców (np. wzorzec długości 1 m) i termoelementów do pomiaru temperatury. Tabela 4.1 podaje niektóre wartości charakterystyczne dla tych metali.

Tabela 4.1

Właściwości fizyczne metali z grupy platynowców [1]

Właściwości	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Liczba atomowa	44	45	46	76	77	78
Masa atomowa	101,07	102,90	106,4	190,20	192,22	195,09
Struktura krystaliczna (*)	hcp	fcc	fcc	hcp	fcc	fcc
Temperatura topienia, °C	2310	1960	1554	3050	2443	1769
Temperatura wrzenia, °C	3900	3730	3125	5500	4500	3825
Gęstość, $g \cdot cm^{-3}$ w 25 °C	12,45	12,41	12,02	22,61	22,65	21,45
Opór elektryczny, $\mu\Omega \cdot cm$ w 0 °C	6,71	4,33	9,92	8,12	4,71	9,85
Współczynnik temperaturowy oporu elektrycznego, K^{-1}	0,004	0,046	0,0038	0,0042	0,0043	0,0039
Siła elektromotoryczna względem platyny, mV/100 °C	+0,68	+0,70	–0,57	–	+0,66	0,00
Przewodność cieplna, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	106	89	75	87	59	73
Współczynnik rozszerzalności cieplnej, K^{-1}	–	$8 \cdot 10^{-6}$	$11,67 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	–	$8,9 \cdot 10^{-6}$

(*) fcc – układ regularny płasko centrowany; hcp – układ heksagonalny

4.2. Właściwości chemiczne platynowców

Platynowce zajmują środkowe regiony układu okresowego (8, 9 i 10 grupa), a ich konfigurację elektronową można przedstawić, zaczynając od konfiguracji elektronowych odpowiednich gazów szlachetnych:

Ru...$[Kr]4d^7 5s^1$

Rh...$[Kr]4d^8 5s^1$

Pd...$[Kr]4d^{10}$

Os...$[Xc]4f^{14} 5d^6 6s^2$

Ir...$[Xc]4f^{14} 5d^7 6s^2$

Pt...$[Xc]4f^{14} 5d^9 6s^1$

Ze względu na budowę atomu i wynikające z niej właściwości fizyczne i chemiczne, platynowce możemy podzielić na lekkie: Ru, Rh, Pd, oraz ciężkie Os, Ir, Pt.

Przykładowo, konfigurację elektronową rutenu możemy przedstawić za pomocą struktury elektronowej kryptonu, przy czym z pozostałych ośmiu elektronów siedem znajduje się na orbitalu 4d, a jeden na orbitalu 5s. Mimo że orbital 4d nie został zapełniony, to jeden elektron znajduje się na orbitalu 5s, co świadczy o małej różnicy energii przejścia pomiędzy tymi orbitalami. Małe różnice energii elektronów znajdujących się na tych orbitalach świadczą, że są one obsadzone dość przypadkowo. To ma takie konsekwencje, że platynowce występują na wielu stopniach utlenienia. Znane są związki chemiczne platynowców, w których występują na różnych stopniach utlenienia (od –2 do +8). Tak łatwa zmiana stopnia utlenienia platynowców jest przyczyną ich bardzo dużych zdolności katalitycznych ze względu na łatwość tworzenia związków pośrednich z innymi substancjami. Tabela 4.2 zawiera najczęściej spotykane wartościowości platynowców.

Tabela 4.2

Najczęściej spotykane wartościowości platynowców w związkach chemicznych. Wartości wytłuszczone i podkreślenia dotyczą wartościowości dominujących w roztworach chlorkowych [2]

Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
2 **3** **4** 6 8	2 **3**	**2** 4	2 **3** **4** 6 8	2 **3** **4**	2 **4**

Większość materiałów, z których odzyskujemy platynowce można rozpuścić w kwasach utleniających, przy czym proces rozpuszczania można prowadzić pod normalnym i podwyższonym ciśnieniem, jak również w podwyższonych temperaturach. Tabela 4.3 ilustruje podatność platynowców na działanie niektórych kwasów nieorganicznych.

Tabela 4.3

Odporność chemiczna platynowców na działanie niektórych kwasów [3]. W tabeli liczby oznaczają rząd wielkości, a nie rzeczywiste wartości

Rodzaj substancji	Stężenie	T/°C	Rozpuszczalność, $mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$					
			Pt	Pd	Rh	Ru	Os	Ir
HCl	36%	20	–	–	–	–	–	–
		100	–	0,1	–	–	1	–
HNO_3	65%	20	0	10	–	–	1	–
		100	0	10	–	–	10	–
H_2SO_4	96%	20	–	–	–	–	–	–
		100	–	1	0,1	–	–	–
HBr	60%	20	0,1	10	0,1	–	–	–
		100		10	1	–	1	–
HI	57%	20	–	10	–	–	0,1	–
		100	10	10	–	–	1	–
HF	40%	20	–	–	–	–	–	–
		100	0,1	0,1	–	–	10	–
$HCl+Cl_2$	–	20	0,1	1	–	–	–	–
		80	10	10	0	0	0	0
		100	1	1	0,1	0	0	0,1
$HCl+Br_2$	–	20	0,1	10	0,1	–	0	0
		100	0,1	10	0	0	0	0
$HCl + HNO_3$	–	20	10	10	–	0	10	–
		100	10	10	–	0	10	–
		150	10	10	0	0	0	1

Platynowce o bardzo wysokich temperaturach topienia mogą być przeprowadzone w bardzo drobnoziarnisty proszek w wyniku ich chlorowania w temperaturze 500 °C, a następnie redukcji otrzymanych chlorków za pomocą wodoru w temperaturze 100–200 °C lub za pomocą hydrazyny w zawiesinie wodnej. Dopiero tak rozdrobnione, mogą być roztwarzane w kwasach z zauważalną prędkością. Koszty związane z rozpuszczaniem materiałów zawierających platynowce są znaczące i dlatego wybór metody ich rozpuszczania jest ważnym zagadnieniem.

4.2.1. Związki platynowców

Platynowce mogą występować na wielu stopniach utlenienia i dlatego tworzą ogromną ilość związków, przy czym tylko niektóre z nich znalazły zastosowanie w technice:

$H_2[PtCl_6]$ – kwas heksachloroplatynowy(VI) tworzy z sześcioma cząsteczkami wody czerwonobrunatne kryształy, które pochłaniają wilgoć z powietrza.

$(NH_4)_2[PtCl_6]$ – heksachloroplatynian(VI) amonu jest związkiem o słabej rozpuszczalności, co wykorzystuje się w procesach rozdziału platynowców.

$Na_2[PtCl_6]$ – heksachloroplatynian(VI) sodu charakteryzuje się małą rozpuszczalnością, którą wykorzystuje się w procesach separacji platynowców.

$PtCl_4$ – chlorek platyny(IV) tworzy się w wyniku ostrożnego odwodnienia kwasu heksachloroplatynowego(VI). Chlorek platyny(IV) jest związkiem dobrze rozpuszczalnym w wodzie.

PtO_2 – tlenek platyny(IV) jest bardzo ważnym związkiem stosowanym jako katalizator w procesach uwodorniania tłuszczy.

$K_2[Pt(CN)_4]$ – tetracyjanoplatynian(II) potasu służy do nakładania warstw platyny na drodze elektrolitycznej, przy czym elektrolitem są stopione sole.

$H_2[PdCl_4]$ – kwas tetrachloropalladowy(II) powstaje w wyniku rozpuszczania palladu w kwasie solnym przy obecności chloru. Jest nietrwały i występuje tylko w roztworze. Kwas tetrachloropalladowy(II) jest podstawowym materiałem do produkcji innych związków palladu posiadających właściwości katalityczne.

$PdCl_2$ – chlorek palladu(II) jest nierozpuszczalny w wodzie, ale dobrze rozpuszczalny w kwasie solnym. Jest materiałem wyjściowym do produkcji wielu użytecznych związków palladu.

$K_2[PdCl_6]$ – heksachloropalladian(IV) potasu jest solą bardzo nietrwałego kwasu heksachloropalladowego(IV) $H_2[PdCl_6]$.

$[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ – chlorek tetraaminopalladu(II) odgrywa ważną rolę w procesach separacji platynowców.

$(NH_4)_2[PdCl_6]$ – heksachloropalladian(IV) amonu jest związkiem o znikomej rozpuszczalności w wodzie, stąd jest wykorzystywany do separacji palladu z mieszaniny platynowców.

4.3. Złoża i zasoby platynowców

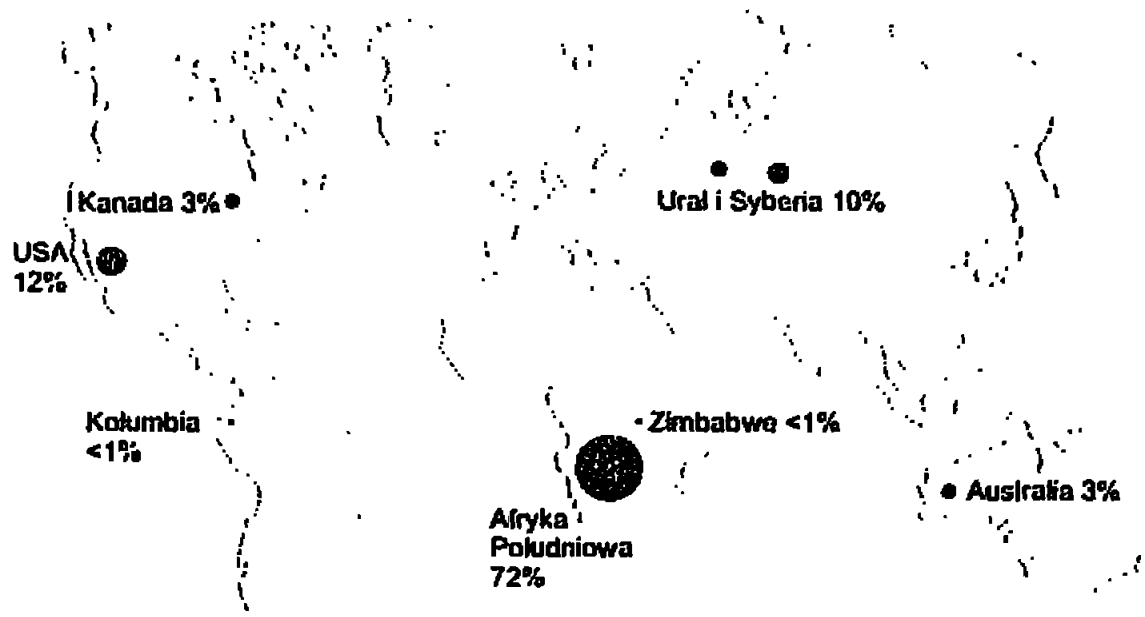
Zasoby, które mogą być eksploatowane, zależą od warunków zewnętrznych, a przede wszystkim od ceny metali na rynku. W przypadku platynowców, dzisiejsze dane szacunkowe określają te zasoby na około 70 000 ton, przy czym trzeba pamiętać, że 20 lat temu oceniano je tylko na około 20 000 ton. Zasoby poszczególnych platynowców można ocenić na podstawie proporcji, w jakich one występują w pokładach oraz na podstawie lub wielkości tych pokładów. Względne proporcje tych metali są zawarte w tabeli 4.4, natomiast udział poszczególnych regionów w ogólnych zasobach metali z grupy platynowców obrazuje rysunek 4.1.

Tabela 4.4

Proporcje (w %), w których występują poszczególne platynowce [1]

	Okręg Bushveld RPA			Sudbury Kanada	Norylsk Rosja	Kolumbia	Stillwater USA	Średnio
	I	II	III					
Platyna	59	42	42	38	25	93	19	45
Pallad	25	35	46	40	71	1	66,5	30
Ruten	8	12	4	2,9	1	–	4,0	5
Rod	3	8	3	3,3	3	2	7,6	4
Iryd	1	2,3	0,8	1,2	–	3	2,4	1
Osm	0,8	–	0,6	1,2	–	1	–	<1
Ilość, g/Mg	8,1	8,71	7–27	0,9	3,8	–	22,3	–

Podczas formowania się skorupy ziemskiej, metale z grupy platynowców przemieściły się z powierzchni Ziemi do jej środka z powodu ich dużych gęstości. Złoża tych metali w warstwie powierzchniowej powstały znacznie później na skutek ruchów tektonicznych skorupy ziemskiej oraz wybuchów wulkanów.

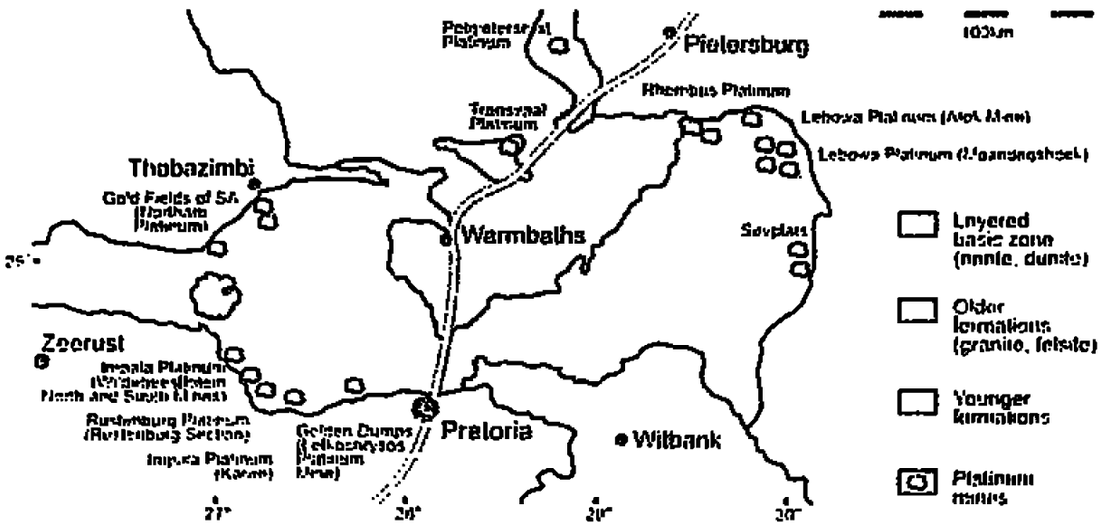


Rys. 4.1. Rozkład światowych rezerw platynowców [1]

Platyna i pallad towarzyszą bardzo często siarczkowym rudom niklu, miedzi, chromu, itp. Na skutek działania wód termalnych tworzyły się pokłady, w których także występują platynowce, i to czasami w formie metalicznej. Ogólnie można powiedzieć,

że niewiele jest pokładów platyny, które mogłyby być eksploatowane w sposób ekonomiczny.

Rosja posiada swoje największe pokłady na Uralu, gdzie istnieją pokłady pierwotne, z których wywodzą się także złoża o charakterze wtórnym. Złoże na Uralu ma postać słupa przechodzącego przez zewnętrzną warstwę skorupy ziemskiej na długości około 100 km, przy czym powierzchnia tego słupa na powierzchni ziemi wynosi około 25 km^2. Platynowce występują tu w formie gniazd, soczewek lub filarów i są to zazwyczaj wydzielenia stopów żelazo-platyna, iryd-platyna i osmu z irydem, przy czym ich stężenie wynosi 10–20 ppm; zdarzają się jednak partie skał, w których zawartość platynowców dochodzi do około 400 ppm. Złoża o podobnym rodowodzie jak na Uralu występują w Afryce Południowej w okręgu Bushveld, gdzie przybierają postać żył skalnych, często tylko o średnicy 20 m, zawierających platynowce w formie metalicznej lub jako sperrylit razem z chromitem. Złoża te stanowią około 75% znanych zasobów metali z grupy platynowców [4–5]. Natomiast są także bardzo bogate złoża platynowców pochodzenia hydrotermalnego, jednak wielkość tych złóż nie jest zbyt duża, przy czym są to jedyne złoża znane na świecie o takiej budowie. Najważniejsze złoże platynowców, które znajduje się w okręgu Bushveld w Afryce Południowej, ma kształt elipsy o rozmiarach 250 km × 480 km, co ilustruje rysunek 4.2.



Rys. 4.2. Mapa złóż platynowców w Afryce Południowej [1]

Złoża platynowców w tym okręgu zaczynają się już na poziomie 100 m od powierzchni ziemi, a ich głębokość sięga do 9000 m, przy czym średnie stężenie metali z grupy platynowców wynosi 4–7 ppm. Najwięcej jest platyny, ale wszystkie inne platynowce występują również, tylko w mniejszych ilościach. Złoża te posiadają ogromną wartość ekonomiczną ze względu na ich jakość, łatwość ekstrakcji metali oraz wielkość – są największe ze znanych obecnie pokładów. Oprócz platynowców, znajdują się tu największe na świecie pokłady chromu i wanadu oraz duże pokłady niklu, kobaltu,

żelaza, cyny, fluorytu (CaF_2), magnezytu i azbestu. W niektórych miejscach w złożu występują znaczne ilości irydu, co dodatkowo podnosi wartość tych złóż. Być może, że zostaną odkryte w Afryce jeszcze inne złoża, ponieważ kilkaset kilometrów na północ od Bushveldu odkryto złoże platynowców w Zambii. W USA (Stillwater, Montana) znajdują się także złoża platynowców o podobnym rodowodzie. Dla porównania złoża niklowo-miedziowe w Kanadzie (Sudbury, Ontario) zawierają tylko 0,3 ppm platynowców (przede wszystkim Pd) przy zawartości niklu około 2%, ale proces wzbogacania rud niklu i miedzi sprawia, że w otrzymanym koncentracie wzrasta również stężenie platynowców powyżej 50 ppm bez żadnych dodatkowych kosztów. Podobne złoża jak w Kanadzie znajdują się w Rosji na Uralu (Norylsk).

Oprócz złóż pierwotnych platynowce występują w pokładach, które powstały na skutek wymywania minerałów ze złóż pierwotnych i ich osadzania w innych miejscach, przy czym bardzo często miejsce osadzania minerałów znajduje się powyżej złoża pierwotnego. Najbardziej eksploatowanymi złożami wtórnymi są górne odcinki rzek górskich, przy czym eksploatacja takich złóż jest opłacalna, jeśli zawartość platynowców jest w okolicach 1ppm. Wtórne złoża platynowców znajdują się na Uralu, Syberii, w Kolumbii, Etiopii, na Alasce i w Afryce Południowej. Bardzo często obok platynowców takie złoża zawierają także złoto i może to być tzw. „czarny piasek" lub granulki platynowców (złota) o wadze od ułamka grama aż do kilku kilogramów.

Także odpady przemysłowe musimy traktować jako potencjalne źródła pozyskiwania platynowców oprócz wspomnianych powyżej zasobów naturalnych. W większości przypadków te rezerwy są wykorzystywane.

4.3.1. Przerób rud platynowców

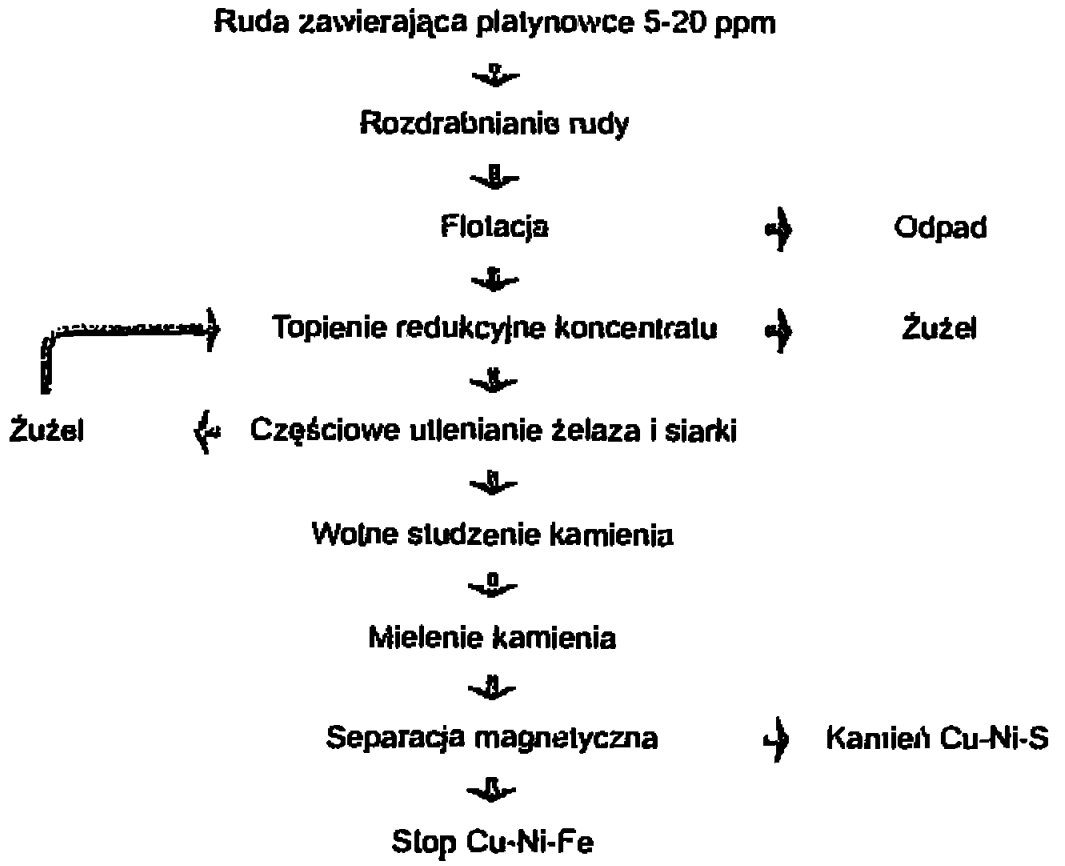
Z rud osadowych musimy usunąć materiał odpadowy i dokonuje się tego zazwyczaj za pomocą bardzo prostych metod takich jak klasyfikacja wodna, np. za pomocą sit ręcznych. Bardziej wyszukane sposoby to sita obrotowe lub perforowane pojemniki z przepływającą wodą. Najbardziej ekonomiczne jest przepłukiwanie urobku wodą czerpaną z rzeki przepływającej przez złoże. Duża instalacja tego typu przerabia w ten sposób kilka tysięcy ton urobku skalnego dziennie, przy czym ilość zużywanej wody jest ponad 10 razy większa. Mieszanina urobku z wodą przepływa przez urządzenia do segregacji grawitacyjnej, gdzie wykorzystuje się bardzo dużą różnicę w ciężarach właściwych minerałów zawierających platynowce i skały odpadowej. Są to zazwyczaj takie urządzenia jak skrzynie myjące, itp. Ostatnim etapem jest zazwyczaj separacja magnetyczna przy zastosowaniu pól magnetycznych o różnych natężeniach, przy czym ich celem jest odseparowanie minerałów zawierających żelazo i platynę od materiału niemagnetycznego. W przypadku niektórych złóż, które zawierają złoto, otrzymany koncentrat traktuje się rtęcią celem utworzenia amalgamatu złota i w ten sposób oddziela się ten metal od platynowców.

Problemem mogą być straty bardzo drobnych ziaren rudy, które zawierają platynowce i są unoszone do odpadów w procesie grawitacyjnego wzbogacania. Ilość

platynowców w odpadach może w takich przypadkach przekraczać ilość platyny zawartej w koncentracie. Straty te mogą być ograniczone przez zawracanie do obiegu drobnych frakcji otrzymanych w wyniku klasyfikacji grawitacyjnej. Podobnie jak w przypadku rud innych metali, rudy platynowców poddaje się takim samym procesom rozdrabniania, tzn. kruszenia, a następnie mielenia (zazwyczaj na mokro).

Po odkryciu złóż platynowców w Afryce Południowej (1925 r.) usytuowanych w obrębie uskoku merynskiego (Merynsky Reef) starano się otrzymywać koncentrat platynowców podobnie, jak postępuje się w przypadku przerobu rud wtórnych.

Współczesny proces otrzymywania koncentratu platynowców składa się z dwóch etapów: pirometalurgicznego i hydrometalurgicznego. Rysunek 4.3 ilustruje procesy pirometalurgiczne przerobu rud miedziowo-niklowych zawierających znaczne ilości platynowców.

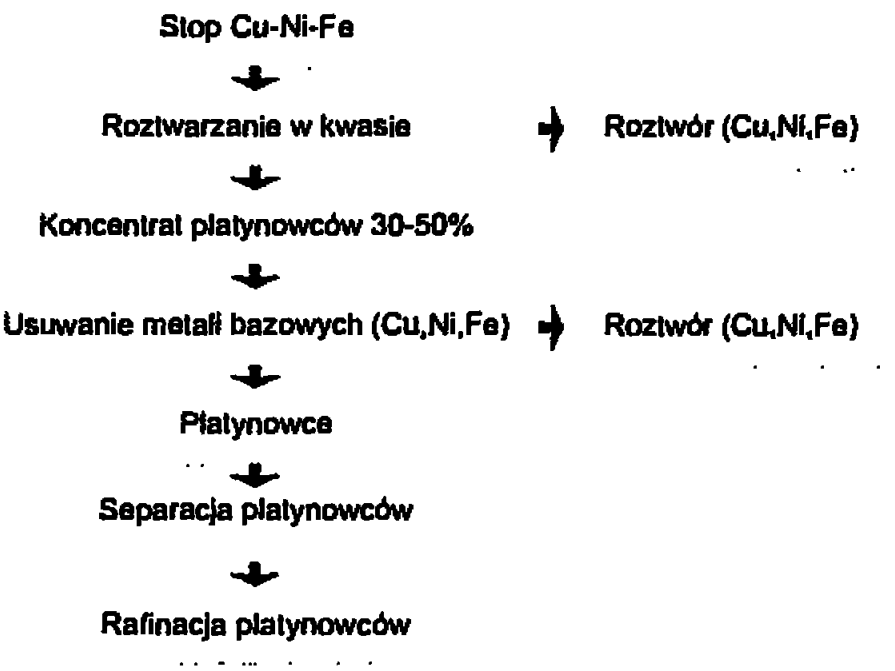


Rys. 4.3. Schemat pirometalurgicznej przeróbki rud siarczkowych miedzi i niklu zawierających platynowce

Rozdrobniona ruda, która zawiera także platynowce w formie metalicznej, jest wzbogacana flotacyjnie, aby oddzielić skałę płoną od minerałów siarczkowych, które zawierają arsenki i siarczki platynowców oraz bardzo małe wtrącenia platynowców w stanie metalicznym. Stopień wzbogacenia w platynowce po tych operacjach wynosi 10–50.

po filtracji na filtrze obrotowym, otrzymany koncentrat zawiera kilkaset ppm platynowców oraz niewielkie ilości siarki, miedzi, niklu i żelaza. Taki porządek operacji nie jest jednak obligatoryjny w przypadku każdego typu rud. Następnie materiał się granuluje i przetapia w piecu szybowym w atmosferze redukującej celem uzyskania kamienia miedziowo-niklowego, który jest kolektorem platynowców. Otrzymany kamień konwertoruje się celem utlenienia siarki i żelaza, które wraz z dodanym topnikiem (SiO_2) tworzy żużel. Proces topienia sprawia, że kamień miedziowo-niklowy zawiera już powyżej 0,1% platynowców. Następnym etapem jest konwertorowanie, które polega na kontrolowanym utlenianiu żelaza i siarki do odpowiedniego poziomu, po czym wolno schładza się otrzymany kamień (zubożony o siarkę i żelazo). W efekcie otrzymuje się stop Ni-Cu-Fe i fazę siarczkową, która jest praktycznie wolna od żelaza. Stop zawiera większość platynowców. Otrzymany produkt jest rozdrabniany, a następnie mielony, po czym poddawany jest separacji magnetycznej, w wyniku czego następuje oddzielenie frakcji metalicznej od frakcji siarczkowej.

Dalszy przerób stopu Cu-Ni-Fe ze znaczną zawartością platynowców jest prowadzony metodami hydrometalurgicznymi, co schematycznie ilustruje rysunek 4.4. Frakcję metaliczną rozpuszcza się w kwasie siarkowym w obecności tlenu, dzięki czemu metale bazowe (Ni, Cu, Fe) przechodzą do roztworu. Natomiast platynowce pozostają nierozpuszczone w postaci osadu, który jest koncentratem zawierającym 30--50% platynowców. Z otrzymanego koncentratu platynowców usuwamy metale bazowe (Cu, Ni, Fe, ...) i w efekcie otrzymuje się mieszaninę platynowców oraz ich stopów. Następnym etapem jest separacja platynowców oraz ich rafinacja. Separacja i rafinacja platynowców realizowane są zazwyczaj za pomocą podobnych procesów.

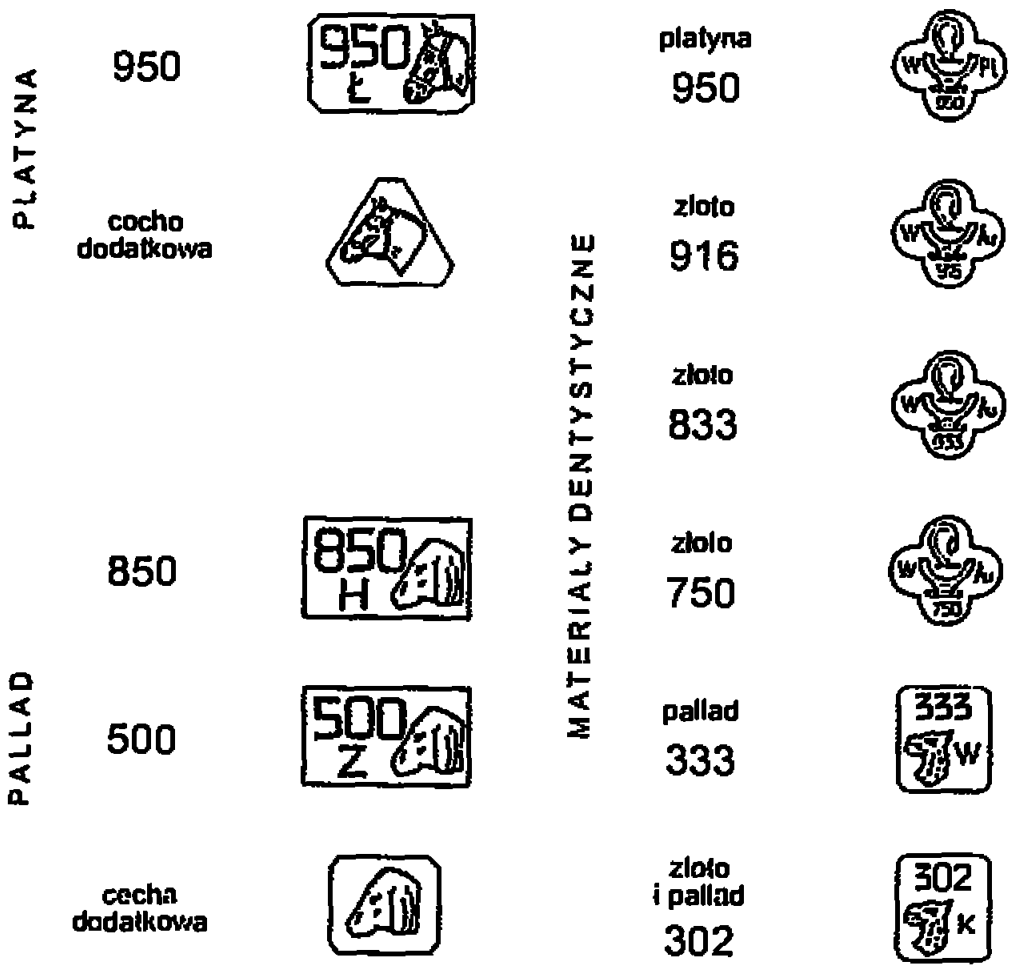


Rys. 4.4. Schemat technologii przerobu stopu Cu-Ni-Fe zawierającego platynowce

Podczas elektrorafinacji miedzi i niklu, metale z grupy platynowców przechodzą do szlamów anodowych, które następnie luguje się kwasem siarkowym w obecności tlenu. W wyniku tej operacji otrzymuje się koncentrat, który zawiera do 70% platynowców.

4.4. Stopy platynowców

Podobnie jak w przypadku stopów srebra i złota, stopy platynowców oznacza się cechami probierczymi. Rysunek 4.5 przedstawia wizerunki polskich cech probierczych stosowanych w przypadku stopów platynowców. Platyna i pallad oraz pallad i złoto występują także w stopach, które są stosowane w dentystyce.

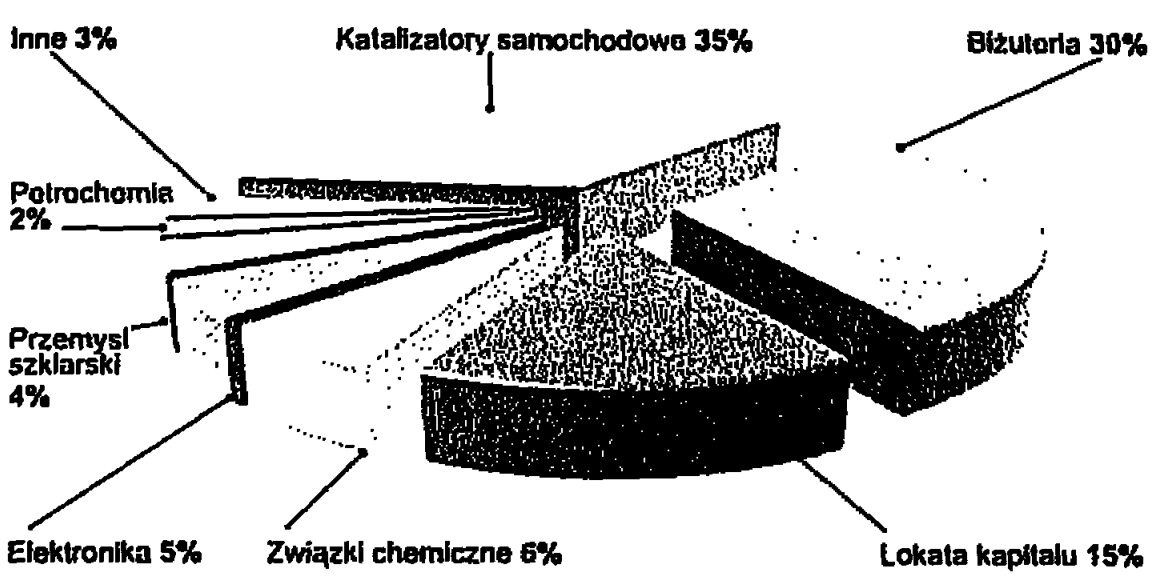


Rys. 4.5. Wizerunki polskich cech probierczych stosowanych w przypadku stopów zawierających platynowce

4.5. Właściwości i zastosowanie platyny

Platyna jest najczęściej spotykanym metalem z rodziny platynowców posiadającym szerokie zastosowanie w technice, co ilustruje rysunek 4.6, obrazujący ilość zuży-

wanej platyny przez różne gałęzie gospodarki (w procentach). Zastosowanie platyny wynika z jej właściwości katalitycznych, które są wykorzystywane w przemyśle samochodowym i chemicznym. Duża wartość współczynnika temperaturowego oporu elektrycznego sprawia, że platyna znalazła zastosowanie do budowy czujników w aparaturze kontrolno-pomiarowej. Wysoka temperatura topienia oraz odporność na działanie wielu chemikaliów sprawiają, że platyny używa się do budowy aparatury laboratoryjnej oraz tej stosowanej w przemyśle chemicznym. Platyna służy także do wytwarzania wysokogatunkowej biżuterii.



Rys. 4.6. Struktura zastosowania platyny

4.6. Roztwarzanie platyny

Platyna nie rozpuszcza się w żadnym pojedynczym kwasie, sodzie, sodzie kaustycznej lub roztworach cyjanowych. Natomiast jest rozpuszczalna w wodzie królewskiej lub w kwasie solnym w obecności chloru lub innego chlorowca. Jednak nawet w takim środowisku szybkość przechodzenia platyny do roztworu jest bardzo mała. Aby proces rozpuszczania platyny przebiegał z odpowiednią prędkością, platyna musi być bardzo rozdrobniona.

4.6.1. Roztwarzanie platyny w wodzie królewskiej

Roztwarzanie platynowców za pomocą kwasów nieorganicznych jest znacznie trudniejsze aniżeli roztwarzanie złota. Jednym z najbardziej popularnych mediów używanych do roztwarzania platyny jest woda królewska. Reakcja, która zachodzi podczas rozpuszczania platyny w wodzie królewskiej jest następująca:

$$8HCl + 2HNO_3 + Pt = H_2[PtCl_6] + 4H_2O + 2NOCl \qquad (4.1)$$

Wodę królewską należy sporządzić tuż przed procesem rozpuszczania platyny, ponieważ wraz z upływem czasu następuje jej rozkład:

$$3HCl + HNO_3 = Cl_2 + 2H_2O + NOCl \qquad (4.2)$$

Szybkość rozpuszczania platyny przez wodę królewską jest największa w punkcie jej wrzenia, natomiast bardzo mało zależy od stężenia kwasów w przedziale 6–12 mol/l. Rozpuszczanie w wodzie królewskiej jest preferowane w przypadku rozpuszczania relatywnie grubych przedmiotów wykonanych z platyny i jej stopów, takich jak blachy, druty, wióry. Roztwarzanie platyny powinno być prowadzone w naczyniu zamkniętym, co zapobiega stratom powstającym na skutek rozbryzgiwania się cieczy oraz powstawania mgły. Przed przystąpieniem do następnego etapu procesu rafinacji należy usunąć kwas azotowy z roztworu przez jego wielokrotne zagęszczanie w obecności kwasu solnego.

Celem ograniczenia zachodzenia reakcji ubocznych nie należy dopuścić do zbyt gwałtownego gotowania się wody królewskiej. Aby uniemożliwić przegrzewanie się roztworu, należy kwas azotowy dodawać stopniowo do podgrzewanego, a nawet gotującego się kwasu solnego. Ta metoda powinna także być stosowana, w przypadku gdy będziemy dodawać wodę królewską celem zastąpienia zużytego kwasu. Sproszkowany materiał rozpuszczany w wodzie królewskiej wykazuje tendencje do przegrzewania, dlatego aby uniknąć zbyt gwałtownych reakcji zwłaszcza podczas rozpuszczania stopów Pt-Pd, należy używać rozcieńczonych kwasów.

Zagadnienie rozpuszczalności platyny i innych platynowców jest powiązane z analizą chemiczną materiałów zawierających te metale, której celem jest określenie jaka jest ich zawartość. Istnieje wiele metod przygotowania próbki takiego materiału do analizy [6]. Wybór metody będzie przede wszystkim zależał od rodzaju materiału, w którym będziemy oznaczać platynowce. Próbkę, w której chcemy oznaczyć platynę lub inne platynowce, musimy rozdrobnić – najlepiej poniżej 200 mesh (20 mesh – liczba oczek siatki przypadająca na 1 cal jej długości). W przypadku gdy analizowana próbka zawiera bardzo mało platynowców, należy je skoncentrować w ołowiu, kamieniu miedziowym lub kamieniu niklowym. W takim wypadku mieszamy próbkę z tlenkiem ołowiu, topnikami (boraks, węglany metali alkalicznych, krzemionka) oraz reduktorem. Tak przygotowaną mieszaninę stapia się celem utworzenia żużla o możliwie niskiej lepkości oraz stopu ołowiu, który jest kolektorem platynowców, złota i srebra. Po zakrzepnięciu stopionej próbki oddzielamy stop ołowiu od żużla, przy czym metal jest umieszczany na kupeli (kupela jest rodzajem tygla, charakteryzuje się dużą porowatością) i topiony w atmosferze utleniającej. Utleniany ołów wnika w kupelę tak, że na końcu zostaje srebro z rozpuszczoną platyną lub innymi platynowcami. Po rozpuszczeniu srebra w kwasie azotowym(V) pozostaje osad, który składa się z platynowców. Należy zaznaczyć, że konieczna jest w takiej próbie obecność srebra; jeśli go nie ma w analizowanym materiale, to należy go wprowadzić.

W przypadku analizy materiału pochodzącego z katalizatorów samochodowych lub przemysłu chemicznego można także zastosować inną procedurę, która polega na ługowaniu próbki kwasem azotowym(V) lub kwasem siarkowym(VI) z dodatkiem kwasu fosforowego(V) (H_3PO_4). Do roztworu przechodzi materiał podłoża warstwy katalizującej, a platynowce tworzą osad. Następnie osad analizujemy za pomocą spektrometru lub innej metody instrumentalnej na zawartość platyny i innych platynowców.

Analiza złomu elektronicznego na zawartość platynowców jest utrudniona z uwagi na ich rozproszenie. W związku z tym rozdrobnioną próbkę takiego złomu możemy stopić z miedzią lub ołowiem przy udziale topników. Metale szlachetne przejdą do fazy metalicznej, a ceramiczne części złomu do żużla. Jeśli głównym składnikiem stopu jest ołów, to po dodaniu do niego srebra utleniamy go w kupeli. W przypadku gdy faza metaliczna jest stopem miedzi, to możemy ją rozpuścić w rozcieńczonym kwasie azotowym(V), a otrzymany roztwór odparować w obecności kwasu siarkowego(VI). Po rozcieńczeniu wodą zatężonego roztworu, platynowce strącamy za pomocą kwasu mrówkowego (HCOOH). W przypadku obecności rodu w analizowanym materiale, oznaczenie jego zawartości jest możliwe, jeśli uprzednio przeprowadzimy go w kompleks chlorkowy w wyniku gotowania roztworu z kwasem solnym. Metoda ta nie nadaje się do oznaczenia rutenu, który przechodzi do fazy gazowej podczas gotowania roztworu. Tą metodą nie można oznaczyć także irydu, którego siarczan(VI) jest na tyle stabilny, że nie ulega strąceniu pod wpływem kwasu mrówkowego, siarkowodoru czy tiosiarczanu sodu.

4.6.2. Rozpuszczanie platyny w kwasie solnym w obecności chloru lub innego chlorowca

Reakcja zachodząca pomiędzy platyną, a chlorem rozpuszczonym w kwasie solnym opisana jest równaniem:

$$Pt + 2HCl + 2Cl_2 = H_2[PtCl_6] \qquad (4.3)$$

Prędkość reakcji rozpuszczania platyny i stopów na bazie platyny osiąga maksimum w temperaturach z przedziału 80–90 °C. W miarę jak temperatura zbliża się do temperatury wrzenia HCl (110 °C), szybkość rozpuszczania maleje, po czym znowu wzrasta w wyższych temperaturach. Obecność w roztworze rozpuszczonej platyny nie powoduje zmniejszenia się szybkości dalszego rozpuszczania tego metalu. Przy precyzyjnym dozowaniu chloru można stosować bardzo niewielki nadmiar tego gazu i wówczas uzyskuje się mniejsze skażenie gazów procesowych, aniżeli gdy rozpuszczanie zachodzi z udziałem wody królewskiej.

Metoda ta jest więc właściwa do rozpuszczania platyny w formie rozdrobnionej (proszek, pulpa), natomiast nie nadaje się w przypadku roztwarzania materiałów zwartych.

Platyna rozpuszcza się szybciej w HCl z udziałem bromu (Br_2) niż w HCl w obecności chloru (Cl_2). Brom rozpuszcza się łatwiej w kwasie solnym niż chlor, co pozwala na zastosowanie wysokich stężeń bromu w roztworze. Jeśli temperatura roztworu jest utrzymywana poniżej temperatury wrzenia bromu (59 °C), to wówczas jego straty w gazach odpadowych są małe:

$$Pt + 2HCl + 3Br_2 = H_2[PtBr_6] + Cl_2 \qquad (4.4)$$

Utworzony kwas heksabromoplatynowy(IV) może zostać łatwo przeprowadzony w kwas heksachioroplatynowy(IV), przy czym brom może być odzyskany i ponownie użyty:

$$H_2[PtBr_6] + 3Cl_2 = H_2[PtCl_6] + 3Br_2 \qquad (4.5)$$

Zamiast chloru jako czynnika utleniającego można użyć nadtlenku wodoru (H_2O_2):

$$Pt + 6HCl + 2H_2O_2 \Rightarrow H_2[PtCl_6] + 4H_2O \qquad (4.6)$$

Szybkość rozpuszczania się platyny w takim roztworze jest relatywnie mała.

4.6.3. Roztwarzanie platyny w roztworach jodu w obecności tlenu

Tradycyjne roztwarzanie platynowców za pomocą wody królewskiej lub kwasu solnego z dodatkiem czynnika utleniającego (Cl_2, Br_2, H_2O_2, ...) związane jest z dużym zużyciem kwasów, korozją urządzeń i koniecznością utylizacji toksycznych gazów procesowych. Stąd pojawiły się propozycje innych metod roztwarzania platyny, w których istotną rolę odgrywają takie ligandy jak: NH_3, CN^-, SO_3^{2-}, Cl^-, Br^-.

Jon amonowy bardzo chętnie łączy się z platyną w formie związku kompleksowego ($(NH_4)_2[PtCl_6]$). Jest wiele przykładów stosunkowo łatwego rozpuszczania się platyny w roztworach soli amonowych w obecności tlenu. Jest to bardzo interesująca właściwość platyny, ponieważ pozwala na otrzymywanie jej wodnych roztworów o pH zbliżonym do 7 lub nieco większym. Pozwala to uniknąć ługowania kwaśnego, w podwyższonych temperaturach powodującego korozję urządzeń, w których ten proces zachodzi.

Bardzo zachęcające są wyniki badań nad roztwarzaniem się platyny w roztworach jodków oraz soli amonowych w obecności tlenu [7, 8]. Ponieważ prędkość roztwarzania platyny w temperaturze otoczenia jest wolna, proces prowadzi się w autoklawach w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu. W procesie ługowania biorą udział trzy fazy (gazowa, ciekła i stała) i dlatego reakcja może zachodzić przez wiele etapów pośrednich. Badania nad rozpuszczalnością platyny w roztworach soli amonowych przeprowadzono w autoklawie, przy czym ługowaniu poddano proszek platyny o czystości 99,9% i wymiarach 1,5–2,5 μm. Po włożeniu platyny i roztworu ługującego, autoklaw

był zamykany i podgrzewany do zadanej temperatury. W przypadku zastosowania czystego tlenu jako czynnika utleniającego, ługowanie uważa się za rozpoczęte, gdy wprowadzony tlen osiągał zadane ciśnienie przy określonej temperaturze.

W trakcie ługowania pobierano kilka próbek (o objętości 15 ml), które po filtrowaniu poddano analizie chemicznej na zawartość platyny. Większość prób przeprowadzono w temperaturze 136 °C, mieszając roztwór z szybkością 400 obr/min. Roztwór wyjściowy miał pH około 5,5. W trakcie badań zmieniano parametry ługowania celem określenia ich wpływu na proces roztwarzania platyny.

W większości przypadków stwierdzono co najmniej trzy produkty ługowania: rozpuszczalne związki platyny, jod oraz czarny osad. Przeprowadzone badania rentgenograficzne oraz w podczerwieni tego osadu doprowadziły do jego identyfikacji. Czarny osad to związek chemiczny o składzie: $[Pt(NH_3)_2]I_4$. Na podstawie przeprowadzonych badań określono mechanizm procesu rozpuszczania się platyny, który określa szereg reakcji zachodzących równocześnie [7]:

$$2I^- + 0{,}5O_2 + 2H^+ = I_2 + H_2O \tag{4.7}$$

$$2I^- + 0{,}5O_2 + 2NH_4^+ = I_2 + H_2O + 2NH_3 \tag{4.8}$$

$$I_2 + I^- = I_3^- \tag{4.9}$$

$$Pt + 2I_2 + 2NH_3 = [Pt(NH_3)_2^{4+}] + 4I^- \tag{4.10}$$

$$Pt + 2I_3^- + 2NH_3 = [Pt(NH_3)_2^{4+}] + 6I^- \tag{4.11}$$

$$Pt + 2I_2 + NH_4^+ = [Pt(NH_3)_2^{4+}] + 4I^- + 2H^+ \tag{4.12}$$

$$Pt + 2I_3^- + 2NH_4^{4+} = [Pt(NH_3)_2^{4+}] + 6I^- + 2H^+ \tag{4.13}$$

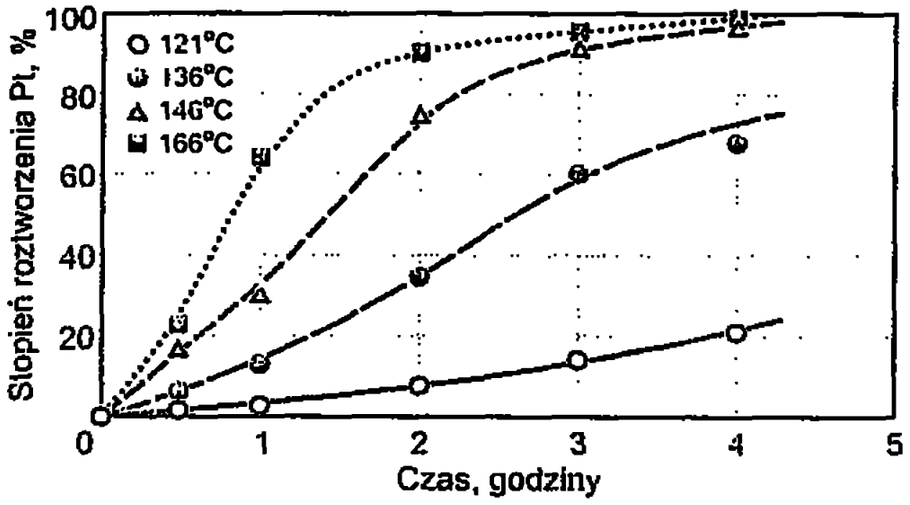
$$[Pt(NH_3)_2^{4+}] + 4I^- = [Pt(NH_3)_2]I_4 \tag{4.14}$$

Wpływ szybkości mieszanin roztworu na efektywność ługowania platyny.

Szybkość rozpuszczania się platyny nie zależy od intensywności mieszania roztworu, gdy jest ona większa od pewnej wartości progowej. Natomiast szybkość rozpuszczania platyny zależy od intensywności mieszania, jeśli jest ona mniejsza od wartości progowej. Sądzi się, że dopiero przy mieszaniu z intensywnością progową wszystkie cząstki platyny są zawieszone w roztworze.

Wpływ temperatury roztworu ługującego na szybkość roztwarzania platyny.

Temperatura roztworu wpływa w bardzo istotny sposób na szybkość roztwarzania platyny oraz stopień jej odzysku niezależnie od pH roztworu, co ilustruje rysunek 4.7. Energia aktywacji procesu została oceniona na około 100 kJ/mol.

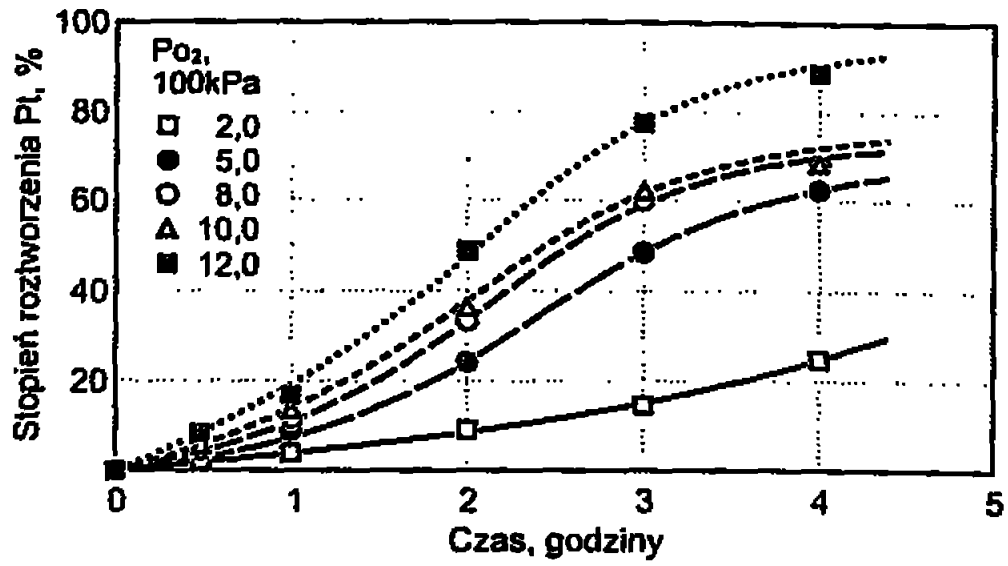


Rys. 4.7. Szybkość roztwarzania platyny od czasu w przypadku różnych temperatur roztworu ługującego. Platynę ługowano roztworem 0,1 mol/dm^3 KI + 0,5 mol/dm^3 $(NH_4)_2SO_4$ przy pH = 5,5 i intensywności mieszania 400 obr/min oraz ciśnieniu tlenu 0,8 MPa [7]

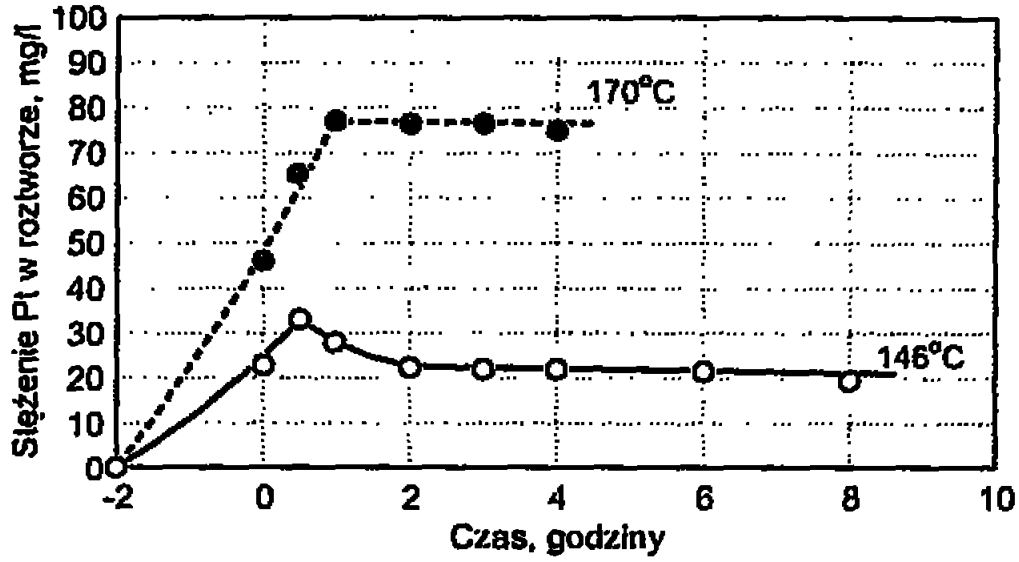
Wzrost temperatury roztworu ługującego powoduje wzrost produkcji jodu, co z kolei wiąże się zc wzrostem ilości rozpuszczonej platyny. Jeśli temperatura roztworu ługującego jest większa od 165 °C, to wówczas obserwuje się brak czarnego osadu $[Pt(NH_3)_2]I_4$. W niższych temperaturach roztwarzanie platyny nie zachodzi do końca i wówczas zawsze obserwowano czarny osad. Wniosek z powyższych obserwacji jest taki, że roztwarzanie platyny jest limitowane rozpuszczalnością $[Pt(NH_3)_2]I_4$. Z uwagi na wysoką wartość energii aktywacji procesu roztwarzania można założyć, że proces jest kontrolowany szybkością jednej z reakcji chemicznych (4.7)–(4.14).

Wpływ wielkości ciśnienia parcjalnego tlenu na proces roztwarzania platyny. Wielkość ciśnienia parcjalnego tlenu nad ługującym roztworem posiada istotny wpływ na szybkość i efektywność procesu roztwarzania platyny w roztworach jodków metali alkalicznych (rys. 4.8).

Zwiększone ciśnienie parcjalne tlenu nad kąpielą powiększa ilość tlenu rozpuszczonego w roztworze, co przyspiesza proces roztwarzania platyny. Jest prawdopodobne, że tlen powoduje redukcję jodków metali alkalicznych do jodu. Wydzielający się jod pomaga w procesie utleniania platyny, co czyni ją rozpuszczalną w roztworze. W przypadku gdy proces zachodzi bez udziału tlenu, który zastąpiony został jodem, obserwuje się bardzo szybkie rozpuszczanie się platyny w początkowym okresie, po czym następuje stabilizacja stężenia platyny w roztworze ługującym (rys. 4.9). Przypuszczalnie taki przebieg roztwarzania platyny wiąże się z ograniczoną rozpuszczalnością związku $[Pt(NH_3)_2]I_4$.



Rys. 4.8. Zależność szybkości roztwarzania platyny od ciśnienia parcjalnego tlenu nad roztworem. Ługowanie prowadzono za pomocą roztworu 0,1 mol/dm^3 KI + 0,5 mol/dm^3 $(NH_4)_2SO_4$ w temperaturze 136 °C i pH 5,5 [7]

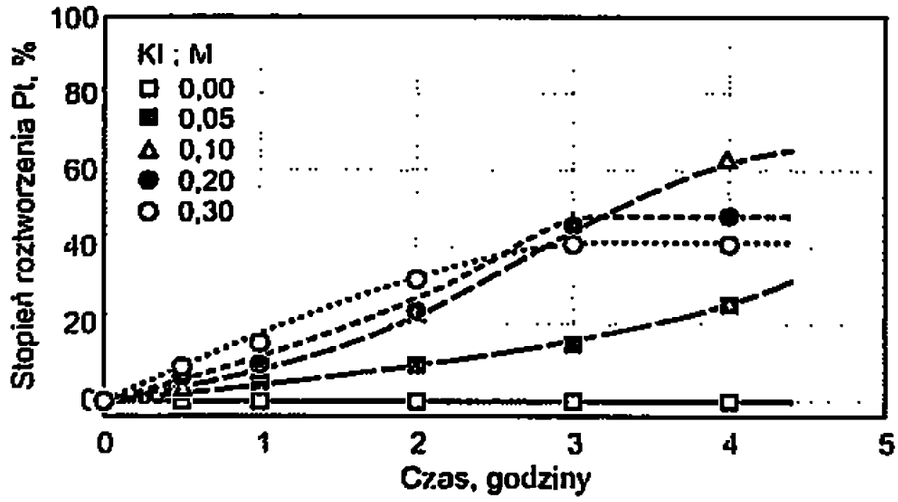


Rys. 4.9. Szybkość roztwarzania platyny w roztworze 0,1 mol/dm^3 KI + 0,0125 mol/dm^3 I_2 + 0,5 mol/dm^3 $(NH_4)_2SO_4$ – bez udziału tlenu. Intensywność mieszania roztworu wynosiła 400 obr/min [7]

Wpływ stężenia jodków w roztworze na roztwarzalność platyny.

Wpływ koncentracji jodku potasu na rozpuszczalność platyny ilustruje rysunek 4.10.

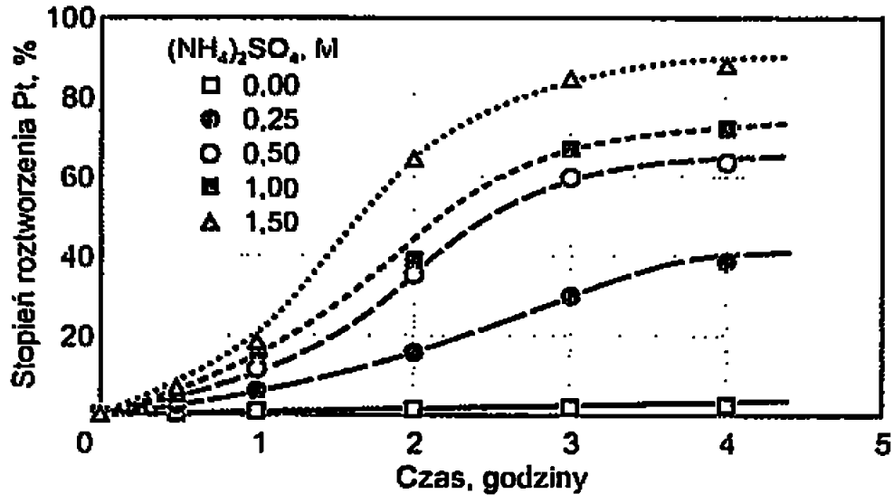
Natomiast szybkość roztwarzania się platyny w roztworach jodkowych nie zależy od rodzaju kationu towarzyszącego anionowi jodu.



Rys. 4.10. Zależność szybkości roztwarzania platyny w roztworach jodku potasu od jego stężenia. Lugowanie prowadzono za pomocą roztworu KI + $(NH_4)_2SO_4$ o temperaturze 136 °C. Roztwór lugujący zawierał 0,5 mol/dm^3 $(NH_4)_2SO_4$. Ciśnienie tlenu wynosiło 0,5 MPa, a intensywność mieszania 400 obr/min [7]

Wpływ stężenia soli amonowych na szybkość roztwarzania się platyny.

W wielu badaniach stwierdzono, że stężenie jonów amonowych odgrywa istotną rolę w procesach roztwarzania platyny i palladu. Rysunek 4.11 pokazuje wpływ stężenia siarczanu amonu ($(NH_4)_2SO_4$) na efektywność procesu roztwarzania platyny.



Rys. 4.11. Wpływ stężenia siarczanu amonu w roztworze na efektywność roztwarzania platyny. Lugowanie prowadzono za pomocą roztworu 0,1 mol/dm^3 NaI + X mol/dm^3 $(NH_4)_2SO_4$ o temperaturze 136 °C w obecności tlenu o ciśnieniu 0,8 MPa [7]

Przeciwnie niż w przypadku jodków, rodzaj soli amonowej posiada istotny wpływ na efektywność roztwarzania się platyny. Siarczan amonu wpływa w największym stopniu na szybkość roztwarzania się platyny. Przypuszczalnie efektywność roztwarzania platyny nie zależy wyłącznie od stężenia jonów amonowych, które biorą bezpośredni udział w reakcji, ale oprócz tego towarzyszący im anion w różny sposób może katalizować proces.

Wpływ początkowego pH roztworu na jego zdolność roztwarzania platyny.

Kwasowość roztworu posiada istotny wpływ na roztwarzalność platyny, przy czym wartość pH zmienia się w miarę postępu procesu. Zazwyczaj pH roztworu jodek metalu alkalicznego + siarczan(VI) amonu wynosi około 5,5. Dla roztworów kwaśnych (pH < 7) szybkość roztwarzania platyny jest duża i praktycznie nie zależy od pH roztworu. Natomiast dla roztworów zasadowych (pH > 7), szybkość roztwarzania platyny jest bardzo mała. W przypadku proszku palladu bardzo efektywnym rozpuszczalnikiem jest wodny roztwór NaCl i NH_4Cl w obecności czynnika utleniającego [9].

4.7. Baza surowcowa dla recyklingu platyny

Platynę otrzymuje się z różnych materiałów odpadowych, do produkcji których używano tego metalu. Z uwagi na wysoką cenę platyny jest to działalność wysoce dochodowa. Odpady te różnią się między sobą, co do formy w jakiej występuje tam platyna (i inne platynowce), i dlatego sposób odzysku musi być elastyczny i uwzględniać specyfikę przerabianego materiału. Często proces odzysku platyny jest zastrzeżony w kontrakcie zakupu danego produktu lub urządzenia, które po zużyciu ma być zwracane do producenta lub wskazanej firmy, co oznacza, że ta część odpadów nie wychodzi poza obieg producent–użytkownik. Dla przykładu: wytwórcy katalizatorów posiadają rejestr wagi metali szlachetnych dla stałych odbiorców swoich produktów i tym sposobem obie strony zapewniają sobie stabilne ceny, niewrażliwe na wahania cen na rynku metali szlachetnych. Generalnie spośród sześciu metali z grupy platynowców, tylko cztery z nich można spotkać stosunkowo często, a są to: platyna, pallad, rod i iryd. Natomiast pozostałe dwa: osm i ruten występują bardzo rzadko i jeśli się z nimi spotkamy, to będą w tak minimalnych ilościach, że opłacalność ich odzysku będzie problematyczna. Lepiej jest w takim przypadku sprzedać posiadany materiał dużym rafineriom metali szlachetnych.

Platynowce możemy odzyskiwać, stosując dwie odmienne technologie:

- hydrometalurgiczną,
- pirometalurgiczną.

W procesach rozpuszczania platyny i pozostałych platynowców używamy głównie wody królewskiej, a czasami kwasu siarkowego. Stosując kwas siarkowy(VI) w przypadku odzysku platyny osadzonej na podkładkach alundowych (Al_2O_3), otrzy-

mujemy przy okazji bardzo użyteczny produkt uboczny, którym jest siarczan glinu. Siarczan glinu służy do klarowania wody, uszlachetniania papieru oraz jako składnik farb. Kwas siarkowy(VI) rozpuszcza Al_2O_3, natomiast platyna przechodzi do osadu. Znany jest także proces rozpuszczania platyny w bardzo słabym roztworze wody królewskiej (1–5% HNO_3 i 19% HCl) w temperaturze 90 °C. Odzysk platynowców kształtuje się wtedy powyżej 85%.

Proces odzysku, a następnie separacji i rafinacji, musi składać się co najmniej z czterech etapów:

Etap 1. W pierwszym etapie staramy się oddzielić platynowce oraz złoto i srebro od metali bazowych. Cel ten może być osiągnięty za pomocą selektywnego ługowania, w którym do roztworu przechodzą metale bazowe, a do osadu metale szlachetne (Au, Ag i platynowce).

W przypadku gdy wszystkie metale są w roztworze, wykorzystujemy skłonność platynowców do tworzenia związków kompleksowych, z których większość wykazuje małą rozpuszczalność w roztworach wodnych.

Etap 2. W tym etapie usuwamy srebro, jeśli jest ono obecne w roztworze, wykorzystując małą rozpuszczalność chlorku srebra. W roztworach silnie kwaśnych srebro rozpuszcza się w formie związku kompleksowego $H[AgCl_2]$. Związek ten ulega rozkładowi, gdy pH roztworu rośnie zgodnie z reakcją:

$$H[AgCl_2] = AgCl + HCl \qquad (4.15)$$

Wobec tego wystarczy odpędzić z roztworu HCl przez gotowanie lub rozcieńczanie roztworu wodą.

Etap III. W trzecim etapie wytracamy z roztworu złoto. Złoto można bardzo łatwo i szybko strącić z roztworu za pomocą wielu substancji ($FeSO_4$, SO_2, H_2O_2, NaCOOH, $H_2C_2O_4$,...).

Etap IV. Etap ten polega na oddzieleniu platyny od pozostałych platynowców. W tym celu wykorzystuje się dużą stabilność jonu kompleksowego $[PtCl_6]^{2-}$. Najczęściej stosowaną metodą jest strącanie platyny za pomocą chlorku amonu (NH_4Cl – salmiak) w formie związku kompleksowego $(NH_4)_2[PtCl_6]$. Metoda jest selektywna pod warunkiem, że inne platynowce nie występują na +4 stopniu utlenienia.

4.7.1. Materiały metaliczne

Głównym źródłem, z którego odzyskujemy platynę, są materiały metaliczne. Surowcem do odzysku platyny i rodu są duże ilości materiału metalicznego w formie zużytych siatek platynowo-rodowych, które służą jako katalizatory w procesie utleniania amoniaku. Katalizatory te są wymieniane okresowo po 3–18 miesiącach używania, przy czym ocenia się, że około 50 ton stopu Pt-Rh jest zużyte do tego celu na świecie.

Drugim ważnym dostawcą złomu platynowego jest przemysł szklarski zawracający wiele zdefektowanych wyrobów, do ozdabiania których użyto platynowców. Elementy maszyn włókienniczych, do których stosuje się iryd, muszą być po roku działania wymienione ze względu na ich erozję – obecnie coraz częściej elementy te wykonuje się z ceramiki szlachetnej. Dużym konsumentem platynowców jest przemysł elektroniczny, który stosuje platynowce do różnych wyrobów, takich jak przełączniki, elementy grzewcze, termoelementy, rezystory, itp. Wytwórcy markowych piór do pisania, których końcówki są wykonane ze stopu zawierającego Rh, Os, Ir, Re, W, Mo, Ta, Ni i Co dostarczają również swoje odpady, które wymagają bardzo wyrafinowanych metod odzysku.

Część złomu metalicznego zawierającego platynowce może być rozpuszczona w kwasach bez żadnej obróbki wstępnej. Natomiast bardziej masywne elementy (blachy, pręty itp.) muszą zostać rozdrobnione przed tą operacją celem zwiększenia powierzchni rozpuszczania. Ale tu jest pewne ograniczenie. Metale takie jak Rh, Ir, Ru, Os, aby mogły być rozpuszczone, muszą być rozdrobnione do bardzo małych rozmiarów ziaren, czego nie da się osiągnąć metodami mechanicznymi. Przykładowo, takiemu rozdrobnieniu muszą być poddane stopy Pt-Rh30, czy też stop Pt-Ir20. Aby odpowiednio rozdrobnić takie metale, rozpuszcza się je w metalach o niższej temperaturze topienia (Cu, Pb, Ni, Zn, Al, Bi, Ag), a następnie otrzymany stop rozpuszcza się w kwasach (H_2SO_4, HNO_3). Metale bazowe przechodzą wówczas do roztworu, natomiast platynowce tworzą drobno zdyspergowany czarny osad. Osadu tego nie wolno podgrzewać, bo wówczas następowałoby łączenie ziarenek i ich powierzchnia ulegałaby zmniejszeniu. Koncentraty platynowców zawierają często ich tlenki, których podatność na rozpuszczanie w kwasach w obecności tlenu jest mniejsza niż metali, dlatego należy najpierw te tlenki zredukować za pomocą wodoru lub roztworu uwodnionej hydrazyny w temperaturze 80 °C. W przypadku tlenków rodu, roztwór redukujący musi być silnie alkaliczny.

4.7.2. Materiały niemetaliczne

Do materiałów niemetalicznych zaliczamy żużle, pyły, odpady z pieców, produkty korozji urządzeń, wytrącone osady oraz odpady z katalizatorów o niezdefiniowanym składzie. Zawartość platynowców w tego typu odpadach jest zazwyczaj bardzo mała i zróżnicowana.

W tych przypadkach zawodzą metody chemiczne lub mechaniczne, ponieważ tego typu odpady zawierają bardzo niewielkie ilości platynowców. Zazwyczaj w takich przypadkach stosuje się metody pirometalurgiczne, które polegają na stapianiu przerabianego materiału z ołowiem w piecach szybowych, celem przeprowadzenia do żużla niepotrzebnych tlenków żelaza, krzemionki, itp. Materiały, które oprócz platyny zawierają srebro i złoto, przerabia się również w podobny sposób. Topiący się ołów służy jako kolektor dla platynowców i innych metali szlachetnych. Obecność złota i srebra

nie wpływa na rozpuszczalność platynowców w ołowiu. Następnie ołów jest utleniany i wówczas większość takich metali jak Rh, Ir, Ru, które tworzą tzw. *bottom metals* krystalizuje ze wzbogaconego w srebro stopu. Niestety znaczne ilości rodu i irydu przechodzą w piecu do żużla i są bezpowrotnie tracone. Natomiast ruten i osm są tracone z kolei w pyłach. Jeśli w takich odpadach są znaczne ilości srebra lub złota, to otrzymany metal rafinuje się elektrolitycznie i wówczas platynowce w nim zawarte przechodzą do szlamów anodowych. Natomiast jeśli otrzymany metal zawiera przede wszystkim złoto, to w procesie elektrorafinacji otrzymuje się czyste złoto, natomiast platyna i pallad koncentrują się w elektrolicie. Pozostałe platynowce oraz chlorek srebra przechodzą do szlamów. Inny sposób rozdziału metali szlachetnych polega na rozpuszczeniu w kwasie azotowym(V) srebra ze stopu Ag-Au-platynowce, przy czym następnie rozkłada się termicznie otrzymany azotan(V) srebra. Platynowce pozostają wówczas w postaci tlenków, które tworzą nierozpuszczalny osad.

Jak dotychczas nie znaleziono zadowalającej metody pozyskiwania platyny, palladu i rodu z katalizatorów samochodowych [10]. Mimo to już w roku 1991 w USA i Europie odzyskano 7 ton platyny i 0,5 tony rodu z katalizatorów samochodowych.

Źródłem platynowców mogą być także odpady przemysłu atomowego [11]. Oprócz platynowców użytych do budowy urządzeń pomiarowych tej gałęzi przemysłu, które podczas pracy zostały skażone, reaktory elektrowni atomowych produkują pewne ilości platynowców jako efekt reakcji jądrowych. Jedna tona zużytego paliwa reaktora atomowego zawiera 1,2 kg Pd, 0,5 kg Rh i 2,3 kg Ru. Metale te ze względu na swoją radioaktywność nie mogą być dopuszczone do powszechnego użytku. Promieniotwórczy izotop palladu ^{107}Pd jest słabym emiterem promieniowania β, natomiast izotopy rodu i rutenu muszą być przechowywane przez 30 lat, aby ich promieniowanie osiągnęło poziom otoczenia. Niektóre partie tego materiału są już w końcowym stadium „leżakowania".

Innym źródłem platynowców są różnego rodzaju roztwory powstające podczas produkcji katalizatorów. Używa się tam rozpuszczalników organicznych, przy czym w roztworach odpadowych znajduje się od 50 do 1000 ppm rodu, który jest głównym składnikiem w ten sposób produkowanych katalizatorów. Następnym producentem odpadów tego typu są zakłady, w których wykonuje się powłoki z platynowców na innych metalach. Są to elektrolity, które nie nadają się do regeneracji i zawierają głównie tetranitroplatyniany(IV) amonu, siarczany(VI) rodu(III) oraz fosforany(V) rodu(III). W procesach separacji platynowców otrzymuje się roztwory, z których musimy odzyskać platynowce – przykładem mogą być roztwory, z których wykrystalizowano związki platynowców, ale ilość platynowców w roztworze jest w dalszym ciągu znacząca.

4.7.3. Przerób roztworu zawierającego złoto, srebro i platynowce

Jest wiele metod, których możemy użyć do separacji platynowców. Przypuśćmy, że mamy kawałki złomu, w skład którego wchodzą platynowce, które chcemy rozdzielić. Możemy zacząć ich rozdział od rozpuszczenia złomu w wodzie królewskiej.

Do roztworu przejdą takie metale jak Au, Pt, Pd, Cu, itp., natomiast Rh, Ru, Ag pozostaną w osadzie. W konsekwencji mamy złożony roztwór oraz osad. Zarówno roztwór, jak i osad mogą zawierać wiele niechcianych pierwiastków, a próba ich oddzielenia może zakończyć się niepowodzeniem całej operacji.

Roztwór powstały w wyniku rozpuszczania materiałów wyjściowych w wodzie królewskiej może zawierać złoto, srebro i platynę. Może się jednak zdarzyć, że rozpuszczany materiał zawiera zbyt dużo srebra, to wówczas po pewnym czasie proces rozpuszczania zostanie zahamowany na skutek wydzielenia się warstwy AgCl na rozpuszczanym stopie. W takim wypadku należy zlać powstały roztwór, a nierozpuszczony stop przepłukać możliwie najmniejszą ilością wody. W otrzymanym roztworze mamy rozpuszczone złoto, trochę platyny, a także pallad i iryd oraz metale bazowe (np. Cu, Zn). W roztworze może być także ołów i dlatego do każdego litra roztworu dodajemy 6 ml stężonego kwasu siarkowego(VI) (H_2SO_4), celem wytrącenia siarczanu(VI) ołowiu ($PbSO_4$). Siarczan(VI) ołowiu opada bardzo wolno i dlatego roztwór należy zostawić na kilka godzin, a najlepiej na 24 h.

Osad nierozpuszczonej platyny zmieszany z chlorkiem srebra umieszczamy na parownicy. Jeśli jesteśmy przekonani, że mamy tylko platynę z chlorkiem srebra, to wlewamy gorącej wody i intensywnie mieszamy, a następnie popłuczyny wlewamy do roztworu. Operację tę powtarzamy kilkakrotnie, ale tylko dwie pierwsze porcje zlewamy do roztworu, a pozostałe wyrzucamy.

Chlorek srebra możemy usunąć także za pomocą metody amoniakalnej. Metoda ta polega na pokryciu mieszaniny platyny i chlorku srebra warstwą stężonej zasady amonowej i mieszaniu:

$$AgCl + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O \qquad (4.16)$$

Otrzymany roztwór przesączamy, a osad na sączku przemywamy roztworem zasady amonowej i następnie suszymy. Stop platynowców może być przetopiony, użyty do powtórnego roztwarzania lub sprzedany do rafinerii metali szlachetnych.

Do otrzymanego roztworu dodajemy odpowiednią ilość kwasu azotowego(V) HNO_3, aż do momentu uzyskania odczynu kwaśnego i wówczas z roztworu wytrąci się chlorek srebra. Jeśli srebra jest zbyt mało, to amoniak możemy odpędzić przez zagęszczanie roztworu, a następnie pozostałość zlewamy do innych roztworów, aby po pewnym czasie poddać je przerobowi. Jeżeli chlorku srebra wytrąci się odpowiednio dużo, to pozostałe w roztworze srebro możemy wycementować, dodając do roztworu pyłu cynkowego:

$$2Ag^+ + Zn = 2Ag + Zn^{2+} \qquad (4.17)$$

Możemy również zastosować inną metodę usuwania chlorku srebra z nierozpuszczonego stopu platynowców. Mieszaninę stopu i chlorku srebra zalewamy gorącą wodą, a następnie dodajemy zasady sodowej lub wapniowej w takiej ilości, aby pH roztworu osiągnęło wartość większą od 11. Następnie do roztworu dodajemy łyżkę

stołową cyjanku potasu lub cyjanku sodu na litr roztworu i gotujemy dotąd, aż chlorek srebra przejdzie do roztworu, tworząc dicyjanosrebrzan potasu $K[Ag(CN)_2]$, a stop platyny/platynowców będzie czysty.

$$AgCl + 2KCN = K[Ag(CN)_2] + KCl \qquad (4.18)$$

Następnie roztwór zlewamy do czystego pojemnika, a stop platyny/platynowców przemywamy gorącą wodą. Popłuczyny dołączamy do roztworu cyjanowego. Do roztworu dodajemy granulowanego cynku lub pyłu cynkowego celem wytrącenia srebra w procesie cementacji. Następnie roztwór zlewamy, a jego końcową partię filtrujemy celem odseparowania osadu srebra, który przemywamy gorącą wodą. Srebro zalewamy rozcieńczonym kwasem siarkowym(VI) ($1H_2SO_4:15H_2O$) celem rozpuszczenia niezużytego cynku. Otrzymane srebro możemy przetopić, jeśli jest odpowiedniej czystości, lub przeznaczyć do rafinacji.

Metoda cyjanowa jest znacznie szybsza niż metoda amoniakalna, ale za to bardzo niebezpieczna. Cyjanki są bardzo niebezpiecznymi związkami, a z dodatkiem kwasów tworzą niezwykle toksyczny cyjanek wodoru (HCN). Jest to powód dla którego w metodzie cyjankowej dodajemy zasady i sprawdzamy pH otrzymanego roztworu!!

Wstępna obróbka otrzymanych roztworów polega na odpędzeniu kwasu azotowego(V). Roztwór gotujemy do uzyskania materiału o konsystencji syropu, po czym otrzymany syrop rozpuszczamy w kwasie solnym i ponownie gotujemy, aby otrzymać na powrót syrop. Taką operację powtarzamy 3–4-krotnie. Jeśli nie odpędzimy w całości kwasu azotowego(V), to *de facto* będziemy mieli w dalszym ciągu wodę królewską i po wytrąceniu złota zostanie ono ponownie utlenione i przynajmniej w części przejdzie do roztworu, w związku z tym możemy stracić część złota w formie chlorku złota(III) ($AuCl_3$).

4.7.4. Strącanie srebra

Po całkowitym usunięciu kwasu azotowego(V) z roztworu oraz jego oczyszczeniu z metali bazowych, otrzymany syrop rozpuszczamy w wodzie, przy czym ilość użytej wody może się wahać od 1 do 2 objętości syropu. Chlorek srebra (AgCl) tworzy się podczas rozpuszczania srebra w kwasie solnym i można go usunąć przez filtrowanie roztworu. Jednak gdy stężenie kwasu solnego jest duże, to znaczne ilości srebra pozostają w roztworze w postaci związku $H[AgCl_2]$. Zjawisku temu można zapobiec przez obniżenie stężenia wolnego kwasu solnego. Dokonujemy tego przez gotowanie roztworu, w wyniku czego odpędzimy HCl w formie gazowej lub przez rozcieńczanie roztworu wodą. W związku z obniżeniem się pH roztworu wytrąci się AgCl. Czas sedymentacji wtrąconego chlorku srebra oraz jego filtrowalność można poprawić przez dodanie do roztworu substancji flokujących (substancje flokujące sprawiają, że cząsteczki, np. AgCl, łączą się ze sobą w większe; odczynnikami flokującymi są np. aktywowana krzemionka, hydrolizowana skrobia itp.). Śladowe ilości srebra (zazwyczaj z palladem

j miedzią) usuwa się z roztworu chlorkowego złota i platynowców przy pH = 5,5 za pomocą ditizonu rozpuszczonego w chloroformie ($C_6H_5NHNHCSN = NC_6H_5$ – odczynnik służący do oznaczania między innymi Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Pd, Pt...).

4.7.5. Strącanie złota

Po odseparowaniu roztworu zawierającego Au i platynowce od osadu AgCl możemy przystąpić do strącenia z roztworu złota. Do roztworu dodajemy kwasu solnego, celem obniżenia pH roztworu, a następnie roztwór podgrzewamy do około 50 °C i przepuszczamy przez niego SO_2, tak długo aż z roztworu wytrącimy całe złoto w postaci brunatnego proszku:

$$2H[AuCl_4] + 3SO_2 + 6H_2O = 2Au + 8HCl + 3H_2SO_4 \qquad (4.19)$$

Metoda posiada wadę polegającą na tym, że roztwór nasyca się trudnym do usunięcia tlenkiem siarki(IV). Następnie dekantujemy roztwór przez kilka godzin. Zdekantowany roztwór zlewamy, a jego końcową partię filtrujemy. Na sączku otrzymamy osad złota, a roztwór zawiera już tylko platynę oraz ewentualnie pallad. Złoto można strącać także za pomocą siarczanu(VI) żelaza(II), nadtlenku wodoru (H_2O_2), mrówczanu sodu (NaCOOH), kwasu szczawiowego ($H_2C_2O_4$), itp.:

$$H[AuCl_4] + 3FeSO_4 = Au + Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3 + HCl \qquad (4.20)$$

Strącanie złota za pomocą siarczanu(VI) żelaza(II) zachodzi z dużym nadmiarem tego związku, przy czym otrzymane złoto charakteryzuje się bardzo drobnym ziarnem i może przechodzić przez filtr. Złoto możemy strącać także za pomocą nadtlenku wodoru w wyniku reakcji:

$$2H[AuCl_4] + 3H_2O_2 = 2Au + 8HCl + 3O_2 \qquad (4.21)$$

Podobnie jak w poprzednim przypadku, ta metoda strącania złota wymaga dużego nadmiaru nadtlenku wodoru, co będzie zwiększać zużycie odczynników potrzebnych do strącania platynowców. Strącanie złota za pomocą mrówczanu sodu zachodzi bardzo szybko, ale razem ze złotem wytrąca się także platyna i pallad:

$$2H[AuCl_4] + 3HCOONa = 2Au + 5HCl + 3NaCl + 3CO_2 \qquad (4.22)$$

Strącanie złota za pomocą kwasu szczawiowego zachodzi relatywnie szybko w przypadku roztworu wyjściowego o pH ≈ 6 i temperaturze około 107 °C [12]:

$$2H[AuCl_4] + 3H_2C_2O_4 = 2Au + 8HCl + 6CO_2 \qquad (4.23)$$

W roztworze pozostają tylko śladowe ilości złota, które można usunąć, dodając do niego trochę mrówczanu sodu. Warunki procesu powinny być tak dobrane, aby Pt(IV) nie redukowała się do Pt(II).

4.7.6. Przerób roztworów zawierających platynę i pallad

Pierwszym etapem procesu jest zazwyczaj strącanie platyny w postaci związku $(NH_4)_2[PtCl_6]$. Jeśli rozpuszczona platyna znajduje się na drugim stopniu utleniania, to przed strącaniem musi być utleniona do Pt(IV), np. za pomocą chloru. Nadmiar chloru usuwa się z roztworu przez gotowanie roztworu, co może powodować, że Pd utleniony uprzednio do Pd(IV) redukuje się do Pd(II). Iryd na czwartym stopniu utlenienia Ir(IV) musi być przeprowadzony do Ir(III), np. za pomocą soli żelaza dwuwartościowego lub aspiryny. $(NH_4)_2[PtCl_6]$ strąca się najlepiej w wyniku wolnego dodawania stężonego chlorku amonu NH_4Cl w temperaturze pokojowej przy stałym mieszaniu:

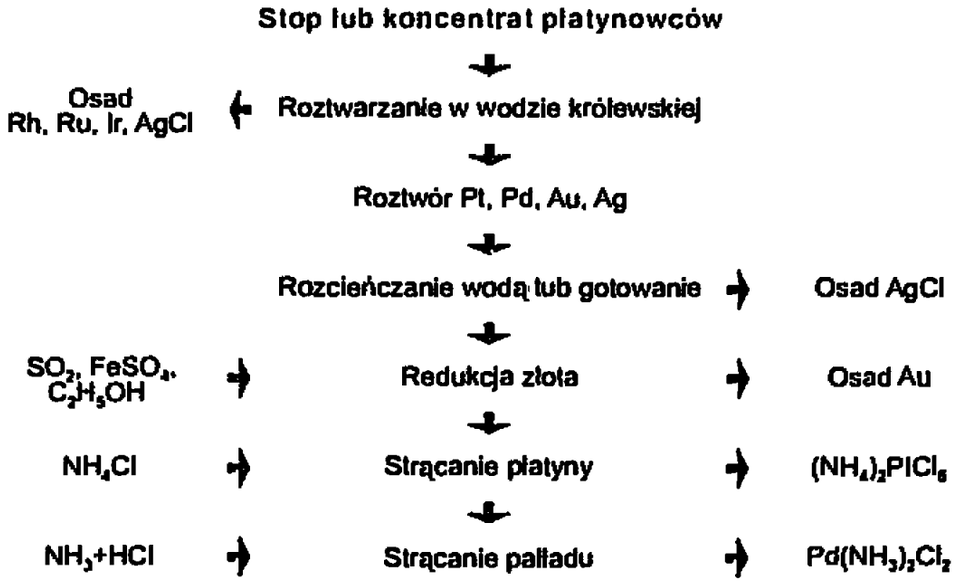
$$H_2[PtCl_6] + 2NH_4Cl = (NH_4)_2[PtCl_6] + 2HCl \qquad (4.24)$$

Stężenie kwasu solnego powinno wynosić 1 M, a stężenie platyny 50–200 g/l. Roztwór wyjściowy oddziela się od wytrąconej soli, którą przemywa się nasyconym roztworem chlorku amonu. $(NH_4)_2[PtCl_6]$ jest intensywnie żółtym proszkiem o czystości 99,0–99,5%, przy czym uzysk metalu przekracza 99%.

Po usunięciu osadu do roztworu dodajemy kwasu solnego celem obniżenia jego pH. Następnie przez rurkę szklaną do roztworu wtłaczamy amoniak, co sprawia, że zacznie się wytrącać pallad w postaci chlorku diaminopalladu(II) ($[Pd(NH_3)_2]Cl_2$):

$$H_2[PdCl_4] + 2NH_3 = [Pd(NH_3)_2]Cl_2 + 2HCl \qquad (4.25)$$

Rysunek 4.12 ilustruje kolejne etapy procesu odzysku srebra, złota, platyny i palladu.



Rys. 4.12. Schemat pierwszego etapu przerobu stopów platynowców lub koncentratu platynowców

4.7.7. Przerób roztworów zawierających platynę i rod

Stopy platyny z rodem są powszechnie stosowane w produkcji biżuterii oraz w technice i dlatego duża ilość złomu, który jest przerabiany, to właśnie stopy Pt-Rh. Stop ten jest używany do wyrobu termopar oraz innych urządzeń, wobec tego w wielu przypadkach nie jest konieczne rozdzielanie tych dwóch metali. I wobec tego często będziemy mieli roztwór obu metali, który powstaje podczas rozpuszczania złomu Pt-Rh. Taki roztwór o pH = 7 jest mieszany z cieklym wymieniaczem jonowym, którego celem jest usunięcie kationów sodu. Kation sodu (Na^+) może być zamieniany na kation wodoru(H^+), co w efekcie daje związki $H_2[PtCl_6]$ i $H_2[RhCl_6]$, które następnie możemy zredukować do proszku Pt-Rh za pomocą hydrazyny (N_2H_4).

Jeśli chcielibyśmy rozdzielić te dwa platynowce, to możemy wykorzystać różnice w zachowaniu się związków Pt(IV) i Rh(III). Wydaje się to niemożliwe z uwagi na małą różnicę potencjałów dla reakcji:

$$Pt(IV) + 2e = Pt(II) \qquad E = -0{,}77\ V$$

$$Rh(IV) + e = Rh(III) \qquad E = -0{,}87\ V$$

Tak się szczęśliwie składa, że redukcja rodu zachodzi znacznie szybciej aniżeli platyny, co wykorzystuje się w procesie rozdziału platyny od rodu [2].

4.7.8. Otrzymywanie platyny metalicznej

Platynę otrzymujemy w wyniku termicznego rozkładu heksachloroplatynianu(IV) amonu $(NH_4)_2[PtCl_6]$ w temperaturze 800 °C zgodnie z reakcją:

$$3[(NH_4)_2 PtCl_6] = 3Pt + 2NH_4Cl + 16HCl + 2N_2 \qquad (4.26)$$

Aby ograniczyć straty platyny, które powstają na skutek unoszenia drobin platyny przez gazy procesowe, należy przeprowadzić załadunek wsadu do reaktora o temperaturze 300 °C. Następnie należy możliwie szybko podgrzać reaktor do temperatury procesu, tj. 800 °C. Gazy opuszczające reaktor są przemywane wodą, aby usunąć z nich kwas solny oraz chlorek amonu. Oprócz tego wyłapuje się w ten sposób ślady unoszonej platyny. Jeśli ten proces będziemy prowadzić w atmosferze wodoru, platyna będzie się redukować poniżej temperatury sublimacji chlorku amonu (350 °C); wówczas straty platyny spowodowane jej unoszeniem są minimalne i tworzy się więcej chlorku amonu:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] + 2H_2 = Pt + 2NH_4Cl + 4HCl \qquad (4.27)$$

Jeśli NH_4Cl nie sublimuje, lecz jest usuwany przez rozpuszczanie w wodzie, to wówczas otrzymywany proszek platyny posiada bardzo małą ziarnistość. Kalcynacja heksachloroplatynianu(IV) amonu $(NH_4)_2[PtCl_6]$ z wodorotlenkami metali alkalicznych nastręcza kłopotów, ponieważ tworzące się chlorki tych metali osadzają się na

wydzielonej platynie. Chlorki te bardzo trudno jest usunąć za pomocą przemywania wodą. Heksachloroplatynian(IV) amonu może także być zredukowany za pomocą hydrazyny w środowisku alkalicznym w zawiesinie wodnej w wyniku zachodzenia reakcji:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] + N_2H_4 + 6NaOH = Pt + 6NaCl + 2NH_3 + N_2 + 6H_2O \qquad (4.28)$$

Reakcja ta najlepiej przebiega w temperaturze powyżej 80 °C przy nadmiarze NaOH na poziomie 2 M, przy czym postęp reakcji kontrolowany jest przez dodawanie hydrazyny (N_2H_4) porcjami. Przez zawiesinę, w której zachodzi ta reakcja, przepuszczamy azot, gdyż inaczej może tworzyć się wodór w wyniku reakcji ubocznej. Czarny proszek platyny musi być starannie wymyty celem usunięcia soli, a następnie osuszony i ewentualnie podgrzany do wyższych temperatur, wówczas gdy chcemy otrzymać wióry platynowe. Redukcja w roztworze jest kosztowniejsza aniżeli rozkład termiczny kompleksowych związków platyny, ale mimo tego powinna być wykorzystywana, zwłaszcza wówczas, jeśli we wsadzie występują związki kompleksowe metali alkalicznych, ponieważ produkty ich dekompozycji nie sublimują w warunkach redukcji.

4.7.9. Topienie platyny

Temperatura topienia platyny jest bardzo wysoka (1754 °C) i dlatego można ją topić w płomieniu tlenowo-wodorowym lub piecu indukcyjnym. Małe ilości platyny topi się zazwyczaj za pomocą palnika tlenowo-wodorowego w tyglach o specjalnej konstrukcji przeznaczonych tylko do tego celu. Nie powinno się topić platyny i innych platynowców za pomocą palnika acetylenowo-tlenowego. Acetylen jest gazem (C_2H_2), który zawiera bardzo dużo węgla (>92%!) i dlatego mogą się utworzyć węgliki platyny, które sprawią, że materiał będzie twardy i kruchy. Podobne zjawisko może się zdarzyć w przypadku zastosowania palnika wodorowo-tlenowego, jeśli płomień będzie silnie redukcyjny. Należy zawsze używać płomienia lekko utleniającego. Nie wolno zapominać o założeniu do tej pracy bardzo ciemnych okularów, bo z uwagi na jasność płomienia można uszkodzić wzrok. W początkowym okresie zarówno tygiel, jak i gąbkę platyny podgrzewamy bardzo ostrożnie, aby odpędzić wilgoć. Po stopieniu platyny gasimy palnik i wyciągamy jeszcze gorącą, ale już zestaloną platynę i obracamy na przeciwną stronę (powierzchnia od strony tygla), po czym podgrzewamy celem zaokrąglenia się tej strony powierzchni.

Po uzyskaniu odpowiedniej powierzchni, platyna jest młotkowana na kowadełku do kształtu, który umożliwi jej walcowanie. Podczas młotkowania na powierzchni platyny tworzy się cienka warstwa żelaza, którą rozpuszczamy w kwasie solnym. Platynę jest bardzo trudno odlać, przy czym jest prawie niemożliwe dokonać tego w polu grawitacyjnym Ziemi ponieważ bardzo szybko krzepnie po usunięciu palnika. Odlewanie platynowych części biżuterii odbywa się na specjalnej maszynie obracającej się z ogromną szybkością (siła odśrodkowa!).

4.8. Odzysk platyny i palladu ze złomowanych katalizatorów

Duże ilości platynowców są odzyskiwane ze zużytych katalizatorów, w których są one osadzone na powierzchni podkładek różnego rodzaju. Najważniejszą grupą katalizatorów są te, których używa się w przemyśle petrochemicznym. Ocenia się, że na świecie do produkcji tych katalizatorów zużyto około 50 ton platyny. Okres użytkowania takich katalizatorów waha się w granicach 1,5 roku–8 lat, po czym muszą być wymienione na nowe. Katalizatory są zbudowane z granulek wykonanych z Al_2O_3, na powierzchni których osadza się platynę lub pallad, natomiast rzadko inne metale z grupy platynowców. Zawartość platynowców (głównie platyny) w takich katalizatorach waha się od 0,3% do 0,7%.

Następnym źródłem platynowców są zużyte katalizatory samochodowe, których zadaniem jest utlenianie tlenku węgla ($CO \rightarrow CO_2$), węglowodorów ($C_nH_m \rightarrow m/2H_2O + nCO_2$) oraz przeciwdziałanie powstawania tlenków azotu NO_x. Ilość platynowców w katalizatorze samochodowym może wynosić 2–5 g. Katalizatory samochodowe są w różny sposób zbudowane. Mogą zawierać wypełnienie w postaci granul, na powierzchni których osadzane są platynowce (Pt, Pd , Ir), przy czym najczęściej granule te są wykonane z γ-Al_2O_3. Innym rozwiązaniem stosowanym w katalizatorach samochodowych jest użycie wkładu ceramicznego wykonanego w kształcie plastra pszczelego, na powierzchni którego osadza się najpierw warstwę γ-Al_2O_3, a następnie platynowce. Technologia odzysku tych metali z katalizatorów samochodowych oraz system ich zbierania muszą być jeszcze dopracowane. W Niemczech, zakłady odzysku platynowców z katalizatorów samochodowych są zintegrowane z zakładami złomującymi samochody.

Skład katalizatorów samochodowych zmienia się w szerokich granicach: mogą być katalizatory, w których warstwa katalizująca została wykonana tylko z palladu lub tylko z platyny, ale może to być także warstwa platynowo-palladowa. Istotne jest określenie, czy przerabiane katalizatory są zużyte, czy też nowe, ale zdefektowane w procesie produkcji. Zużyte lub zezlomowane katalizatory składają się w ponad 99% z materiału ceramicznego oraz produktów spalania i substancji organicznych. Najlepiej jest spalić wszystkie części organiczne, pozostałość po tym procesie rozdrobnić, a następnie uśrednić z innymi materiałami w urządzeniu, które ma kształt litery „Y" i jest wykonane z rur plastykowych lub metalowych, które mogą się obracać. Przy każdym obrocie materiał rozdziela się na dwie części, a następnie łączy się ponownie, co powoduje jego ujednorodnienie.

Następnym problemem jest dobranie odpowiedniego rozpuszczalnika do metali szlachetnych znajdujących się w przerabianym materiale. Jednym ze skutków spalenia węglowodorów będzie utlenienie palladu do tlenku palladu (kolor czarny, zielony lub bursztynowy), który posiada wyjątkową odporność na działanie czynników

chemicznych. Stąd przed dalszym przerobem konieczna jest redukcja tlenku palladu. Do tego celu można użyć wielu reduktorów, a jednym z nich jest roztwór mrówczanu sodu (NaCOOH) buforowany węglanami. Redukcję tlenku palladu prowadzi się w temperaturze 80–90 °C w roztworze o pH = 10. Jeśli platynowce są osadzone na podkładkach z Al_2O_3, to wówczas rozpuszczamy je w kwasach utleniających. Trzeba jednak pamiętać, że całkowite rozpuszczenie platynowców może nastąpić wyłącznie przy braku substancji organicznych (zwłaszcza substancji smolistych) oraz gdy podkładka jest bardzo porowata. Jeśli te warunki nie są spełnione, wówczas straty platynowców są duże i należy zastosować stapianie takich katalizatorów z ołowiem.

Niektórzy wytwórcy odzyskują te metale w bardzo prosty sposób. Kruszą materiał przeznaczony do przerobu, a następnie gotują w roztworze kwasu solnego ($1HCl + 3H_2O$). Otrzymany osad jest następnie przemywany, po czym ługowany w wodzie królewskiej przez 72 godziny. Roztwór jest filtrowany, a następnie gotowany celem odpędzenia kwasu azotowego(V). Zagęszczony roztwór jest rozcieńczany, a platyna wytrącana za pomocą chlorku amonu (NH_4Cl). W następnym etapie z roztworu wytrąca się pallad za pomocą jodku potasu (KI) lub chloranu(V) sodu ($NaClO_3$). Otrzymane związki ($(NH_4)_2[PtCl_6]$, $(NH_4)_2[PdCl_6]$) redukuje się do czystych metali za pomocą wodoru. Zastosowanie tej metody może okazać się jednak zbyt kosztowne. Proces ten prowadzi się przy użyciu stosunkowo drogich odczynników, jeśli nie będzie dostatecznie wydajny, to może się okazać, że przerób katalizatorów samochodowych jest przedsięwzięciem nieopłacalnym. Zwłaszcza że firmy złomujące samochody mają często przesadne wyobrażenie o wartości zużytych katalizatorów i żądają za nie zbyt wysokich cen.

4.8.1. Przetop wypełnienia katalizatorów samochodowych w piecu łukowym

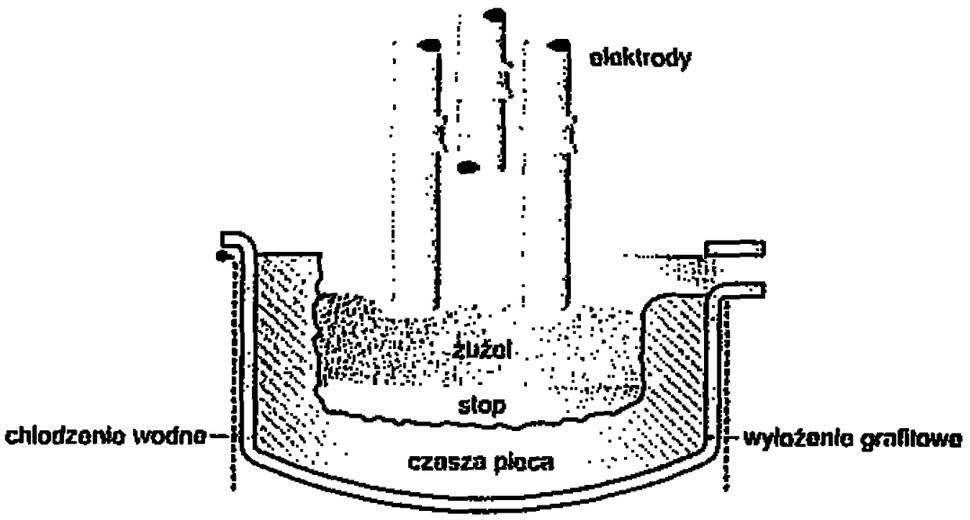
Proces przetopu materiałów zawierających platynowce prowadzi się w piecu łukowym (rys. 4.13), który jest używany do topienia tzw. „brązowego alundu" (Al_2O_3). Obudowa trzonu pieca spoczywa na obręczy, która jest z przodu podparta w dwóch miejscach za pomocą łożysk o specjalnej konstrukcji spoczywających na podporach. Z tyłu pieca obręcz podparta jest przez dwa podnośniki hydrauliczne, dzięki czemu można piec przechylać o 90° celem jego opróżnienia.

Obudowa trzonu jest z zewnątrz schładzana przez swobodnie spływającą wodę, natomiast dno obudowy zrasza się dodatkowo wodą za pomocą osobnych spryskiwaczy. Dno i ściany boczne trzonu są wyłożone grafitem, aby zapobiec przepaleniu pancerza przez stop Fe-Si, który powstaje podczas topienia „brązowego alundu". Piec jest w sposób ciągły zasilany wsadem, natomiast 4–7 razy podnoszone są elektrody, a następnie przechylany jest trzon celem wylania powstającego żużla i metalu.

Przetapianie katalizatorów samochodowych w piecu łukowym powoduje stapianie się materiału, który składa się przede wszystkim z Al_2O_3 małych ilości takich tlenków

jak SiO_2, Fe_2O_3, MnO, Na_2O, PbO oraz odzyskiwanych platynowców. Proces odzysku platynowców opiera się na:

- różnicy w gęstościach pomiędzy fazą metaliczną i fazą żużlową,
- różnicy w temperaturach topienia fazy metalicznej (dolna) i fazy żużlowej (górna),
- wysokiej temperaturze wrzenia platynowców w porównaniu z temperaturą topienia fazy żużlowej,
- niestabilności tlenków platynowców powyżej 1200 °C,
- łatwej redukcji takich tlenków jak: Fe_2O_3, MnO, PbO w temperaturach znacznie niższych aniżeli temperatura topienia Al_2O_3,
- znacznej lotności takich metali jak Mn, Na i Pb oraz ich tlenków.



Rys. 4.13. Schemat pieca łukowego do topienia granulek zużytych katalizatorów samochodowych [13]

Rozdział stopu (fazy metalicznej) od żużla następuje łatwo ze względu na znaczną różnicę gęstości, przy czym rod, pallad i platyna mają niższe temperatury topienia niż faza żużlowa (Al_2O_3). W każdym przypadku będziemy otrzymywali nie czyste platynowce, ale ich stopy, dlatego faza metaliczna będzie zawsze w stanie ciekłym w temperaturze procesu (2100–2150 °C). Pozostaje problem strat metali z grupy platynowców na skutek ich parowania, chociaż ze względu na ich wysoką temperaturę wrzenia, ciśnienie parcjalne platynowców w temperaturze procesu jest bardzo małe. Natomiast jest wiele doniesień w literaturze o stratach tych metali podczas ich ogrzewania w powietrzu lub tlenie; odnosi się to jednak do niższych temperatur, przy czym tworzące się tlenki wykazują znaczną lotność. Przykładem szczególnie wysokiej lotności jest OsO_4. Tlenki te są jednak nietrwałe i ulegają dekompozycji, co ogranicza w sposób istotny możliwość strat platynowców przez odparowanie ich tlenków. Tabela 4.5 podaje temperatury tworzenia i dekompozycji tlenków metali z grupy platynowców.

Tabela 4.5

Charakterystyka tlenków platynowców [13]

Metal	Tworzenie tlenku	Wzór chemiczny	Temp. tworzenia	Temp. rozkładu
Platyna	b. małe	PtO_2 PtO	>500 °C	– 560 °C
Pallad	powierzchniowe	PdO	>700 °C	877 °C
Rod	powierzchniowe	Rh_2O_3 RhO_2	600 °C	>1100 °C
Iryd	powierzchniowe	IrO_2	600 °C	1140 °C
Ruten	powierzchniowe	RuO_2 RuO_4	600 °C 700 °C	950 °C
Osm	–	OsO_2 OsO_4	400 °C	460 °C >1500 °C

Powyższa analiza pokazuje, że można osiągnąć wysoki uzysk platynowców w procesie przetapiania zużytych katalizatorów samochodowych w elektrycznych piecach łukowych.

4.8.2. Wyniki badań przemysłowych

Próbne wytopy przeprowadzono przy użyciu zużytych katalizatorów w formie granulek [13], przy czym podkładką dla warstwy katalizującej (Pt, Pd) był Al_2O_3.

Katalizatory te należały do dwóch różnych grup:

- katalizatory zawierające pełną ilość platyny i palladu,
- katalizatory, z których większa część platyny i palladu została usunięta w procesie ługowania.

Tabela 4.6 podaje przykładowy skład przetapianych granul katalizatorów samochodowych.

Jeśli weźmie się pod uwagę znaczne rozdrobnienie platynowców na powierzchni podkładki, wyrażające się stosunkiem 1:700 do 1:2200 w przypadku katalizatorów, z których częściowo usunięto platynowce, to pojawiają się wątpliwości, czy w takim procesie możliwe jest osiągnięcie wysokiego uzysku metalu. Dlatego pierwsze wytopy zostały przeprowadzone dla katalizatorów, z których częściowo usunięto platynowce.

Okazało się, że próba była pomyślna i stężenie platyny i palladu w żużlu nie przekraczało 10 ppm, a otrzymany żużel zawierał średnio 99,4% Al_2O_3. Tabela 4.7 ilustruje uzyskane wyniki.

Zawartość platyny w żużlu wynosiła 5 ppm, a palladu 2 ppm, przy czym w otrzymanym stopie zawartość tych metali wynosiła odpowiednio 0,98% mas. Pt i 0,22% mas. Pd. Uzysk platynowców wynosił odpowiednio 92,98% dla Pt i 87,46% dla Pd.

Tabela 4.6

Przykładowy skład zużytych katalizatorów samochodowych [13]

Składniki	Zawartość przeciętna, %	Przedział zmienności, %	Przedział zmienności, % (Pt i Pd częściowo usunięto)
Al_2O_3	93,25	92,0–95,0	77,0–93,0
Fe_2O_3	0,10	0,05–0,30	0,1–2,0
SiO_2	0,30	0,05–0,30	0,05–1,0
CaO	0,15	0,10–0,20	0,03–0,1
MgO	0,05	0,02–0,08	0,03–0,1
PbO	1,50	1,00–3,00	0,10–3,0
Na_2O	0,10	0,01–0,15	0,10–0,5
S	0,30	0,20–0,40	–
H_2O	2,50	0,00–15,0	4,0–30,0
Pt	340 ppm	300–370 ppm	40–70 ppm
Pd	140 ppm	100–150 ppm	10–25 ppm

Tabela 4.7

Wyniki uzyskane z przetopu zużytych katalizatorów na podkładce z alundu [13]

Materiał/Produkt	Masa
Materiały wsadowe:	
Zużyte katalizatory (wysuszone)	8211,7 kg
Wysuszone Al_2O_3	133,7 kg
Razem	8345,4 kg
Otrzymane produkty:	
Rozbryzgi wsadu	437 kg
Żużel	5240 kg
Żużel osadzony na wyłożeniu pieca	2322 kg
Stop metaliczny	54 kg
Straty	346,4 kg (4,15%)

Niestety pogrubiająca się czasza pieca zawiera znaczne ilości platyny i dopiero uwzględnienie tego faktu daje nam duże uzyski. Tabela 4.8 pokazuje jak kumuluje się platyna i pallad w czaszy pieca.

Tabela 4.8

Zawartość Pt i Pd w czaszy pieca łukowego [13]

Metal	Stężenie metalu we wsadzie	Stężenie metalu w czaszy (minimum)	Stężenie metalu w czaszy (maksimum)
Pt	300–400 ppm	200 ppm	1400 ppm
Pd	100–150 ppm	70 ppm	450 ppm

Problem znika, gdy skala przetopu jest duża, bo wówczas czasza pieca rośnie wolniej, a platynowce zawarte w jej materiale stanowią tylko niewielką część tego, co zawiera wsad.

4.8.3. Odzysk platynowców ze zużytych katalizatorów samochodowych nowej generacji

W latach sześćdziesiątych wprowadzono katalizatory do układów wydechowych samochodów osobowych w USA. Natomiast w latach osiemdziesiątych wiele krajów Europy Zachodniej zaczęło wprowadzać (dobrowolnie) katalizatory do samochodów oraz bezołowiową benzynę. Obecnie większość krajów uprzemysłowionych zobowiązało dostawców samochodów osobowych do montowania katalizatorów w nowych samochodach. Katalizatory te ograniczają w gazach wydechowych ilości:

- niespalonych węglowodorów (C_nH_m),
- tlenku węgla (CO),
- tlenków azotu (NO_x).

Katalityczne działanie zapewniają takie metale szlachetne jak Pt, Rh i Pd, które są przez to wspaniałym materiałem do recyklingu nie tylko z punktu widzenia ekologii, ale także ekonomii. Jak dotąd metale szlachetne zawarte w tych katalizatorach o wartości kilku miliardów dolarów stanowią specyficzną „kopalnię na kółkach", która krąży po drogach całego świata. Większość z tych katalizatorów (90%) stanowią tzw. katalizatory monolityczne, których budowa przypomina konstrukcję plastra pszczelego wykonanego z ceramiki, na której osadzone są substancje katalityczne w postaci odpowiednich związków Pt, Rh i Pd. Obecnie coraz większe znaczenie zyskują katalizatory nowej generacji MSC (Metal Substrate Converters), które początkowo były przeznaczone do samochodów sportowych i wyścigowych. Ich budowa przypomina kanapkę, gdzie substancje katalityczne naniesione są na folii stalowej. Dzięki swojej budowie katalizatory te odznaczają się mniejszym spadkiem ciśnienia gazów wydechowych i znacznie krótszym czasem ich rozgrzania, co powoduje, że w niewielkim czasie od startu samochodu zaczyna taki katalizator działać. Niestety ich budowa utrudnia odzysk metali szlachetnych zawartych w katalizatorach typu MSC. W przybliżeniu oba typy katalizatorów zawierają podobne ilości metali platyny lub palladu. Po usunięciu metalowej

osłony rdzenia katalizatora w wypełnieniu ceramicznym ilość platynowców (platyna/pallad) jest 4–5-krotnie wyższa, aniżeli gdybyśmy za punkt odniesienia brali kompletny katalizator.

4.8.4. Porównanie katalizatorów samochodowych

- Spadek ciśnienia gazów wydechowych jest mniejszy w przypadku katalizatorów typu MSC, ponieważ folia jest bardzo cienka (0,04 mm) w porównaniu z grubością ceramicznej konstrukcji nośnej (0,4 mm) w katalizatorach tradycyjnych. Skutkiem tego jest powiększona wolna przestrzeń na przekroju poprzecznym katalizatora.
- Mniejsza jest objętość katalizatorów MSC, ponieważ dla tego samego „wolnego przekroju" katalizator może być znacznie mniejszy.
- Lepsza jest odporność na szoki temperaturowe – folia przewodzi ciepło lepiej i szybciej.
- Katalizator typu MSC posiada wyższą mechaniczną stabilność na pulsacyjny charakter strugi gazów wydechowych.
- Katalizator typu MSC szybciej się rozgrzewa na skutek lepszej przewodności cieplnej folii i może być tym samym nawet rozgrzewany wstępnie przez grzejnik elektryczny.
- Jest mniej podatny na uszkodzenia mechaniczne.

W zasadzie jedyną i główną wadą katalizatorów typu MSC są znaczne koszty odzysku metali szlachetnych. Tabela 4.9 ilustruje różnice pomiędzy oboma typami katalizatorów.

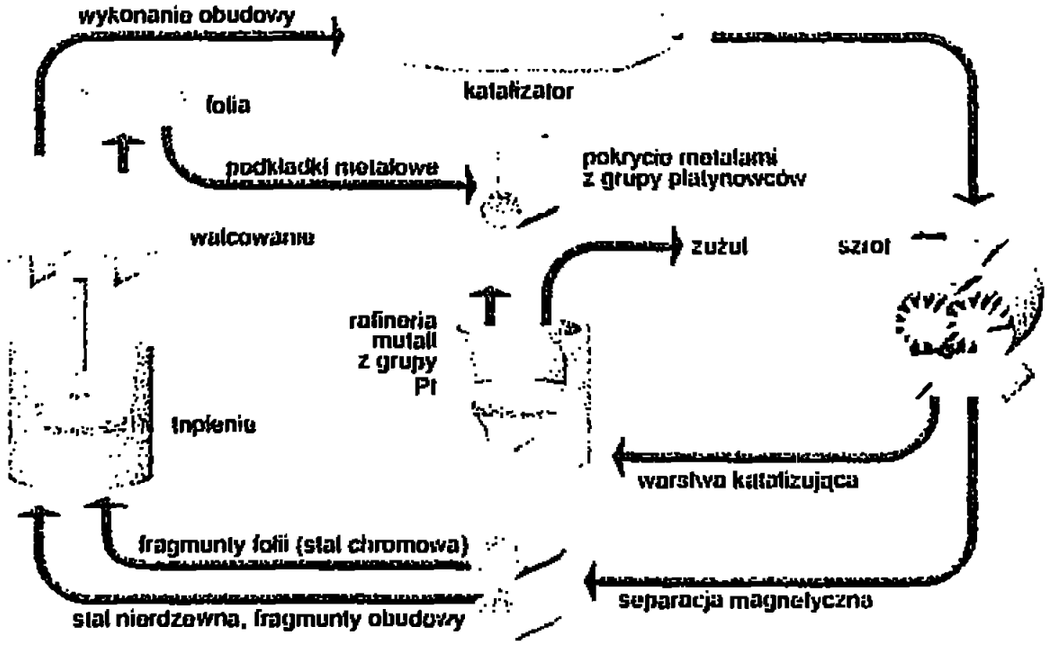
Tabela 4.9

Porównanie mas poszczególnych składników katalizatora ceramicznego i MSC [14]

Część katalizatora	Katalizator ceramiczny	Katalizator MSC
Obudowa stalowa	2,900 kg	1,300 kg
Izolacja cieplna	1,000 kg	0,800 kg
Podkładka dla metali szlachetnych	0,900 kg	1,300 kg
Materiał warstwy która zawiera metale szlachetne (*washcoat*)	0,160 kg	0,155 kg
Metale szlachetne	0,005 kg	0,005 kg
Razem	*4,965 kg*	*3,555 kg*
Materiał do przerobu	1,065 kg	0,155 kg
Współczynnik wzbogacenia	4,6 = 4,965/1,065	23 = 3,555/0,155

W katalizatorach typu MSC metale szlachetne stanowią do pewnego stopnia integralną część ich konstrukcji. Metale szlachetne poprzez materiał warstwy kontaktowej są połączone z metalową folią, która jest przytwierdzona do obudowy katalizatora.

Dzięki specjalnemu procesowi demontażu katalizatorów potrafimy z tych katalizatorów wyselekcjonować te ich fragmenty, które zawierają metale szlachetne. Ponieważ proces ten przebiega z oddzieleniem innych fragmentów katalizatora, mogą być one poddane recyklingowi na odpowiednie materiały wyjściowe (zawracane w obiegu zamkniętym). Rysunek 4.14 ilustruje taki proces.



Rys. 4.14. Schemat procesu recyklingu katalizatorów samochodowych w cyklu zamkniętym [14]

4.8.5. Opis procesu odzysku platynowców ze zużytych katalizatorów MSC

Proces demontażu katalizatorów MSC składa się zasadniczo z trzech części: szrotowania, separacji magnetycznej oraz rozdrabniania z przesiewaniem:

- Szrotowanie katalizatorów z usuwaniem pyłów.
  Cały katalizator jest cięty na części, przy czym drobne fragmenty są automatycznie oddzielane od reszty. Grube kawałki, które składają się z materiału obudowy oraz nośnej folii są kierowane do następnej operacji.
- Separacja magnetyczna.
  W tej operacji fragmenty niemagnetycznej osłony (stal nierdzewna) są oddzielane od magnetycznej folii nośnej.
- Proces mielenia.
  Wyodrębnione fragmenty magnetycznej folii nośnej są poddawane procesowi mielenia, co prowadzi do uzyskania mieszaniny materiału, do którego przymocowane

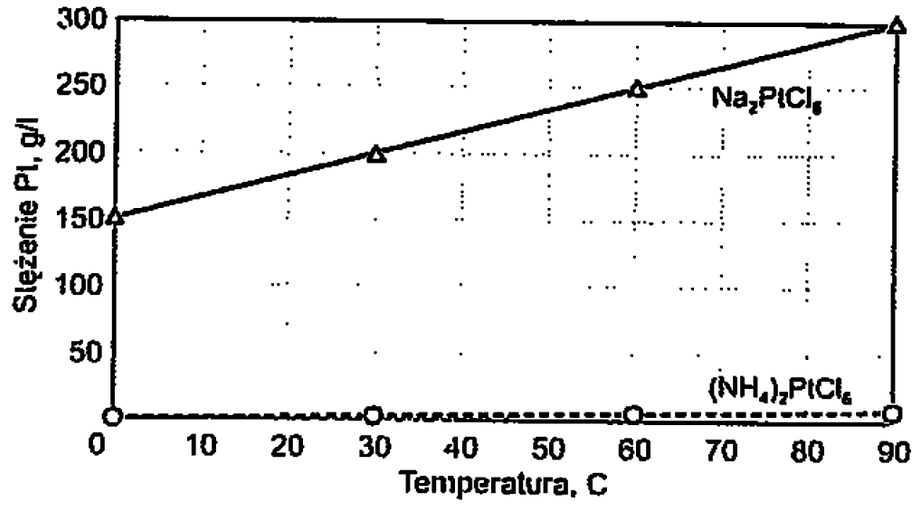
są metale szlachetne w formie wyłapywanego pyłu oraz fragmentów folii nośnej, które następnie podlegają przeróbce w następnym etapie.

- Przesiewanie.
  Otrzymana w poprzednim etapie mieszanina jest przesiewana. Frakcja najmniejsza jest łączona z najdrobniejszą frakcją pochodzącą z etapu pierwszego i przesyłana do rafinerii metali szlachetnych. Grubsza frakcja magnetyczna jest zawracana do operacji etapu drugiego. Połączone fragmenty folii nośnej oraz materiału obudowy (stal nierdzewna) kierowane są do huty stali jakościowej do dalszej przeróbki.
  Prawie 100% metali szlachetnych znajdujących się w katalizatorze jest odzyskiwane w wyłapywanych pyłach. Natomiast fragmenty obudowy katalizatorów oraz nośnej folii są praktycznie pozbawione metali szlachetnych.

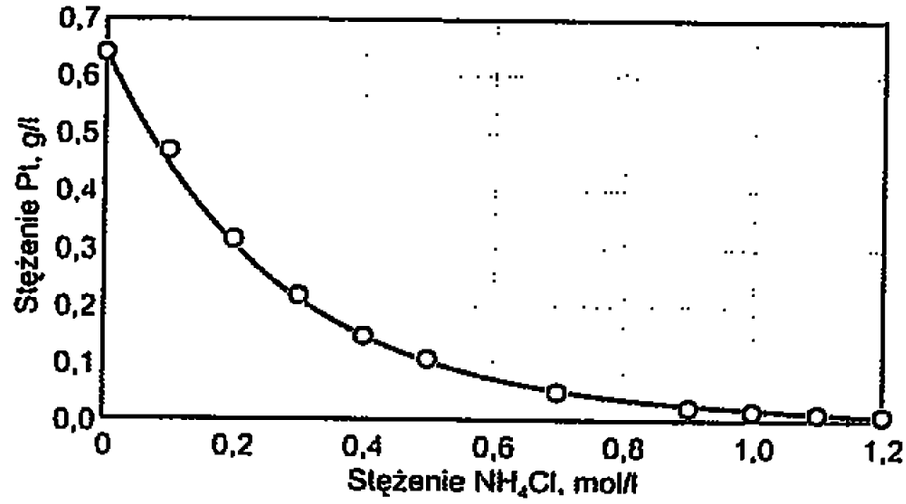
4.9. Separacja platynowców

Platynowce charakteryzują się tym, że ich własności fizykochemiczne są bardzo podobne i dlatego tak trudno jest je rozdzielić. Selektywne rozpuszczanie platynowców zazwyczaj nie daje ich ostrego rozdziału. Natomiast rozpuszczanie platynowców w stopionych solach jest zbyt wolne z uwagi na kontrolę procesu przez dyfuzję. Rozdział Pt, Ir, Pd za pomocą procesu krystalizacji jest stosowany od samego początku otrzymywania i recyklingu platynowców. Proces krystalizacji może być optymalizowany na różne sposoby, takie jak zmiana rozpuszczalności w wyniku zmiany wartościowości, dodawanie substancji posiadającej wspólny jon ze związkami platynowców oraz w wyniku zmiany temperatury i szybkości strącania. Krystalizacja / strącanie związków typu $(NH_4)_2[\{Platynowiec\}Cl_6]$ jest podstawą procesów separacji w przypadku większości platynowców. Rysunek 4.15 ilustruje zmianę rozpuszczalności dwóch związków platyny w funkcji temperatury. Rozpuszczalność heksachloroplatynianu(IV) sodu ($Na_2[PtCl_6]$) jest duża i zależy od temperatury. Dlatego też związek ten będzie nam służył do przeprowadzenia platyny do roztworu. Natomiast rozpuszczalność heksachloroplatynianu(IV) amonu ($(NH_4)_2[PtCl_6]$) jest bardzo mała i także zmienia się z temperaturą. W tym przypadku zamiana kationu sodu (Na^+) na kation amonowy (NH_4^+) bardzo wydatnie obniża rozpuszczalność platyny. Jeszcze niższe stężenie platyny w roztworze uzyskamy, gdy kation amonowy wymienimy na kation rubidowy (Rb^+). Stosowanie rubidu jest jednak zbyt kosztowne.

Jeszcze bardziej efektywne jest wykorzystanie innej własności, a mianowicie drastycznej zmiany rozpuszczalności kompleksów zawierających platynowce w obecności jonów, które wchodzą w skład danego kompleksu, ale pochodzą z innej soli. W takich wypadkach rozpuszczalność może się znacząco zmienić, co ilustruje rysunek 4.16.



Rys. 4.15. Zmiana rozpuszczalności platyny w zależności od temperatury i rodzaju kationu związanego z anionem $[PtCl_6]^{-2}$



Rys. 4.16. Zmiana rozpuszczalności $(NH_4)_2PtCl_6$ od stężenia NH_4Cl

Takie zachowanie się $(NH_4)_2[PtCl_6]$ wynika ze stałości iloczynu rozpuszczalności w ustalonej temperaturze:

$$L = [NH_4^+]^2 \cdot [PtCl_6^{-2}] \tag{4.29}$$

Dodając chlorku amonu (NH_4Cl) do roztworu, powiększamy stężenie jonu amonowego $[NH_4^+]$:

$$NH_4Cl = NH_4^+ + Cl \tag{4.30}$$

W związku z tym stężenie platyny w roztworze maleje asymptotycznie do zera w miarę wzrostu stężenia jonu amonowego:

$$[PtCl_6^{2-}] = \frac{L}{[NH_4^+]^2} \tag{4.31}$$

Inną drogą stosowaną w procesach separacji platynowców jest zmiana stopnia ich utlenienia w wyniku reakcji redoks. Tę właściwość platynowców wykorzystuje się do strącania, krystalizacji, a czasem także do ekstrakcji za pomocą rozpuszczalników. Szybkość tych procesów oraz stabilność otrzymanych kompleksów zależą także od stabilności reakcji redoks. Tabela 4.10 podaje charakterystykę stabilności niektórych związków kompleksowych platynowców w zależności od stopnia ich utlenienia. Zjawisko hydrolizy nie pozwala na zajście reakcji do końca i dlatego jest szkodliwe w procesach separacyjnych. Podejrzewa się, że większość kompleksów chlorkowych platynowców hydrolizuje w wyższych temperaturach. Dlatego w takich przypadkach, możliwość konwersji kompleksów chlorkowych do kompleksów hydroksylowych musi być brana pod uwagę ($[RhCl_6]^{3-} \leftrightarrow [Rh(OH)_6]^{3-}$; $[PtCl_6]^{2-} \leftrightarrow [Pt(OH)_6]^{2-}$). Podobne zjawiska zachodzą także w przypadku rutenu i irydu. Szybkość tych reakcji waha się w szerokich granicach i to w obu kierunkach.

Tabela 4.10

Stabilność kompleksów chlorkowych platynowców w zależności od stopnia utlenienia platynowców

Metal	Stopień utlenienia	Kompleks	Stabilność
Pt	+4	$[PtCl_6]^{2-}$	bardzo stabilny
Pt	+2	$[PtCl_4]^{2-}$	niestabilny
Pd	+4	$[PdCl_6]^{2-}$	niestabilny
Pd	+2	$[PdCl_4]^{2-}$	stabilny
Ir	+4	$[IrCl_6]^{2-}$	stabilny
Ir	+3	$[IrCl_6]^{3-}$	bardzo stabilny
Ru	+4	$[RuCl_6]^{2-}$	niestabilny

Dla przykładu, jeśli podgrzejemy zawiesinę $(NH_4)_2[PtCl_6]$, to wówczas po jej schłodzeniu, stężenie platyny rozpuszczonej w roztworze wzrasta z początkowej wartości 2,2 g/l do stężenia dwukrotnie większego po 24 godzinach. Natomiast po 96 godzinach stężenie jonów platyny w roztworze wzrasta czterokrotnie. Dzieje się tak dlatego, że zachodzi hydroliza, w wyniku której powstają związki rozpuszczalne w wodzie.

Reakcję odwrotną obserwuje się w wyniku podgrzania roztworu z dodatkiem kwasu solnego.

Zjawisko destylacji lub sublimacji wykorzystuje się tylko w jednym przypadku, a mianowicie rozdziału RuO_4 i OsO_4. Substancje te mają bardzo dużą prężność nawet w temperaturze pokojowej. Stąd gazy procesowe muszą być przepuszczane przez substancję pochłaniającą RuO_4 i OsO_4, ponieważ inaczej mielibyśmy bardzo duże straty osmu i rutenu. Możliwe jest także wykorzystanie zjawiska sublimacji chlorków platynowców do ich rozdziału.

Redukcja platynowców do metalu nie może być wykorzystana w procesach ich separacji. Redukcja platynowców jest niezwykle łatwa i wobec tego nie jest selektywna. Do niedawna cementacja platynowców z roztworów za pomocą pyłu cynkowego była wykorzystywana w procesach separacji i odzysku. Z uwagi na ochronę środowiska obecnie zamiast cynku stosuje się żelazo, aluminium lub stop Al-Fe.

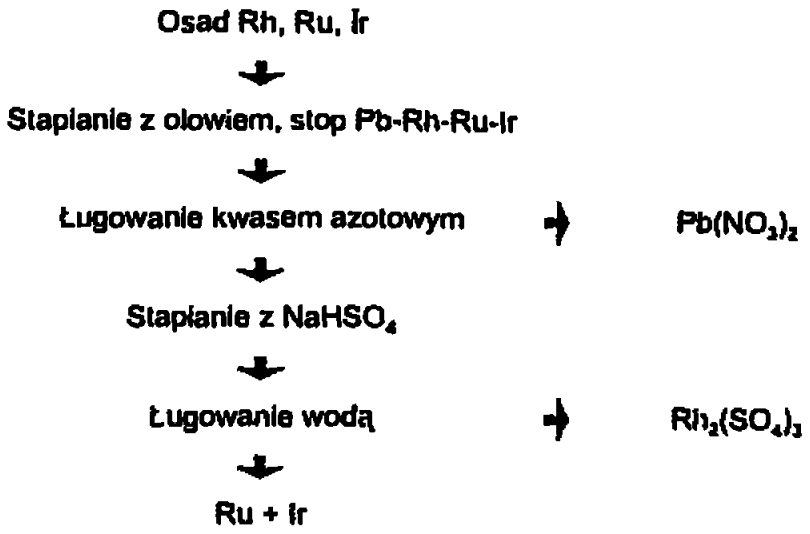
Ekstrakcja platynowców za pomocą rozpuszczalników jest stosowana głównie w procesach ich separacji. Proces ekstrakcji nie jest dokładnie taki, jak to wynika z prawa Nernsta, gdzie następuje podział substancji pomiędzy roztwór wodny oraz roztwór cieczy organicznej, przy czym obie ciecze wykazują brak wzajemnej rozpuszczalności. W większości przypadków substancja ekstrahowana tworzy się dopiero w substancji ekstrahującej. Substancje ekstrahujące oraz reakcje w nich zachodzące pozwalają na dokonanie następującego podziału mechanizmów zachodzenia separacji:

- tworzenie związku,
- wymiana anionów,
- wymiana kationów,
- rozpuszczanie,
- ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika bez zachodzenia reakcji.

W rzeczywistości tylko niektóre z wymienionych przypadków posiadają praktyczne znaczenie w procesach separacji platynowców. Substancje ekstrahujące stają się bardzo lepkie w miarę wzrostu w nich stężenia platynowców, dlatego stosuje się je w postaci rozpuszczonej w węglowodorach. Z tego powodu temperatura roztworu ekstrahowanego waha się w granicach 150–200 °C.

4.9.1. Separacja rodu

Przypuśćmy, że w wyniku roztwarzania złomu, do roztworu przeszły metal bazowe oraz niektóre metale szlachetne. W pierwszym rzędzie taki roztwór jest oczyszczany z metali bazowych, a następnie staramy się ekstrahować metale szlachetne w sposób selektywny. Po usunięciu Ag, Au, Pt i Pd pozostanie nam w osadzie zdyspergowany rod, ruten i iryd. Jest wiele metod odseparowania rodu od pozostałych platynowców. Jedną z metod ilustruje schemat przedstawiony na rysunku 4.17.



Rys. 4.17. Schemat procesu separacji rodu z mieszaniny Rh, Ru, Ir

Pierwszym celem jest otrzymanie jednorodnego stopu, który będzie zawierał metale szlachetne. Dlatego w pierwszym etapie stapiamy mieszaninę platynowców (Rh, Ru, Ir) z ołowiem. Celem tej operacji jest możliwie największe rozdrobnienie platynowców, które z ołowiem tworzą niskotopliwy stop. W następnym etapie rozdrobniony stop rozpuszczamy w kwasie azotowy(V). Ołów ulegnie roztworzeniu i w postaci roztworu azotanu(V) ołowiu ($Pb(NO_3)_2$) jest separowany od osadu. Do osadu przejdą platynowce o ogromnej powierzchni rozwinięcia. Platynowce te stapiamy z wodorosiarczanem(VI) sodu ($NaHSO_4$), w wyniku czego utworzy się siarczan(VI) rodu(III):

$$2Rh + 3NaHSO_4 + 1{,}5O_2 = Rh_2(SO_4)_3 + 1{,}5Na_2O + 1{,}5H_2O \qquad (4.32)$$

Mieszaninę topimy w tyglu porcelanowym. Otrzymany stop jest następnie ługowany za pomocą gorącej wody, przy czym do roztworu przechodzi $Rh_2(SO_4)_3$, a w osadzie pozostaje Ru i Ir.

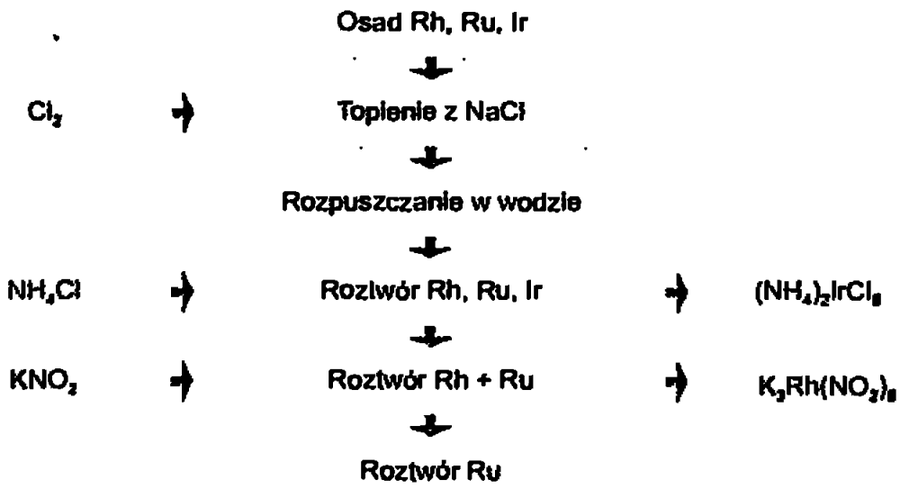
Inna metoda separacji rodu polega na stopieniu osadu Rh, Ru i Ir z solą kuchenną, przy czym przez kąpiel przepuszcza się gazowy chlor (rys. 4.18).

W wyniku przepuszczania chloru przez stopiony NaCl, tworzą się sole kwasów typu $H_2[PCl_6]$ i sodu (P = płatynowiec):

$$Rh + 2NaCl + 2Cl_2 = Na_2[RhCl_6] \qquad (4.33)$$

$$Ir + 2NaCl + 2Cl_2 = Na_2[IrCl_6] \qquad (4.34)$$

$$Ru + 2NaCl + 2Cl_2 = Na_2[RuCl_6] \qquad (4.35)$$



Rys. 4.18. Schemat separacji rodu, rutenu i irydu

Reakcja chlorku sodu z platynowcami w obecności chloru musi przebiegać w odpowiednio wysokiej temperaturze, tak aby nieprzereagowane cząstki metali nie były blokowane przez powstające sole. Wysoka temperatura przyspieszy dyfuzję, która kontroluje przebieg procesu. Otrzymany stop rozpuszczamy w gorącej wodzie, a następnie do roztworu dodajemy chlorku amonu, co powoduje wytracanie się heksachloroirydianu(IV) amonu:

$$Na_2[IrCl_6] + 2NH_4Cl = (NH_4)_2[IrCl_6] + 2NaCl \qquad (4.36)$$

Po usunięciu osadu $(NH_4)_2[IrCl_6]$, pozostały roztwór zadawany jest azotanem(III) potasu (KNO_2), co sprawia, że z roztworu wydziela się osad heksanitrorodianu(III) potasu ($K_3[Rh(NO_2)_6]$):

$$Na_2[RhCl_6] + 6KNO_2 = K_3[Rh(NO_2)_6] + 3KCl + 2NaCl + 0{,}5Cl_2 \qquad (4.37)$$

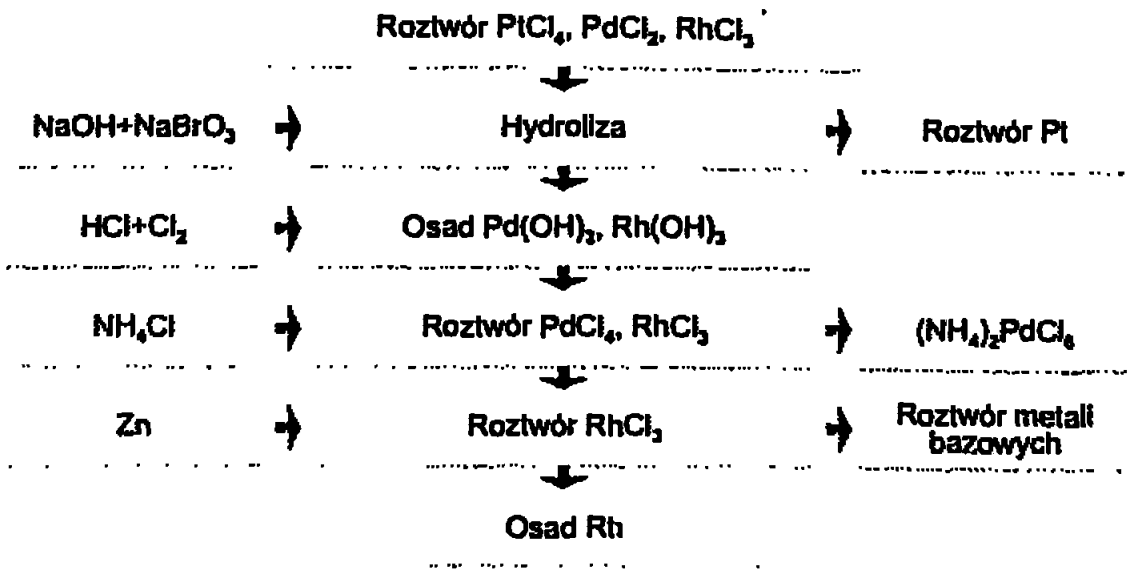
W roztworze zostanie nam heksachlororutenian(IV) sodu $Na_2[RuCl_6]$.

Jeśli platynowce są dostatecznie silnie rozdrobnione, to mogą ulec roztworzeniu w kwasie solnym przy obecności czynnika utleniającego. Roztwory będą wówczas zawierać oprócz kwasu solnego chlorki platynowców. Rysunek 4.19 ilustruje przykład takiego procesu.

Z chlorkowego roztworu platynowców usuwamy (jeśli są obecne) srebro i złoto za pomocą uprzednio opisanych metod. Następnie alkalizujemy roztwór za pomocą NaOH, przy czym dodaje się środka utleniającego w postaci bromianu(V) sodu ($NaBrO_3$):

$$PdCl_2 + 2NaOH = Pd(OH)_2 + 2NaCl \qquad (4.38)$$

$$RhCl_3 + 3NaOH = Rh(OH)_3 + 3NaCl \qquad (4.39)$$



Rys. 4.19. Schemat separacji platynowców z wykorzystaniem hydrolizy

Strącanie odbywa się z gorącego roztworu o pH = 6,5, po dodaniu bromianu(V) sodu. Wytrącające się wodorotlenki adsorbują znaczne ilości platyny, dlatego należy wcześniej usunąć ten metal. Oddzielony roztwór zawiera $H_2[PtCl_6]$, z którego można wytrącić $(NH_4)_2[PtCl_6]$ za pomocą chlorku amonu NH_4Cl. Natomiast wytrącony osad wodorotlenków palladu i rodu roztwarzamy w kwasie solnym w obecności gazowego chloru, który jest w tym wypadku środkiem utleniającym:

$$Pd(OH)_2 + 4HCl + Cl_2 = H_2[PdCl_6] + 2H_2O \quad (4.40)$$

$$Rh(OH)_3 + 6HCl = H_3[RhCl_6] + 3H_2O \quad (4.41)$$

W następnym etapie z roztworu strącany jest pallad za pomocą chlorku amonu:

$$2NH_4Cl + H_2[PdCl_6] = (NH_4)_2[PdCl_6] + 2HCl \quad (4.42)$$

Po oddzieleniu osadu, do roztworu dodajemy sproszkowanego cynku, co w konsekwencji prowadzi do strącenia rodu metalicznego:

$$2H_3[RhCl_6] + 3Zn = 2Rh + 3ZnCl_2 + 6HCl \quad (4.43)$$

Otrzymany osad rodu będzie zanieczyszczony cynkiem i innymi metalami bazowymi i musi być poddany procesowi oczyszczania. Zaletą tej metody jest bardzo dobra separacja irydu.

4.9.2. Separacja irydu i rutenu

Jeśli po oddzieleniu srebra, złota, platyny, palladu i rodu, pozostanie osad irydu i rutenu, to możemy te metale rozdzielić zgodnie ze schematem przedstawionym na

rysunku 4.20. Osad (Ru + Ir) stapiamy z mieszaniną KOH + KNO_3. W wyniku działania stopionego KOH w środowisku silnie utleniającym (KNO_3), powstaje rutenian potasu:

$$Ru + 2KOH + 2KNO_3 = K_2RuO_4 + 2NO + K_2O + H_2O \qquad (4.44)$$

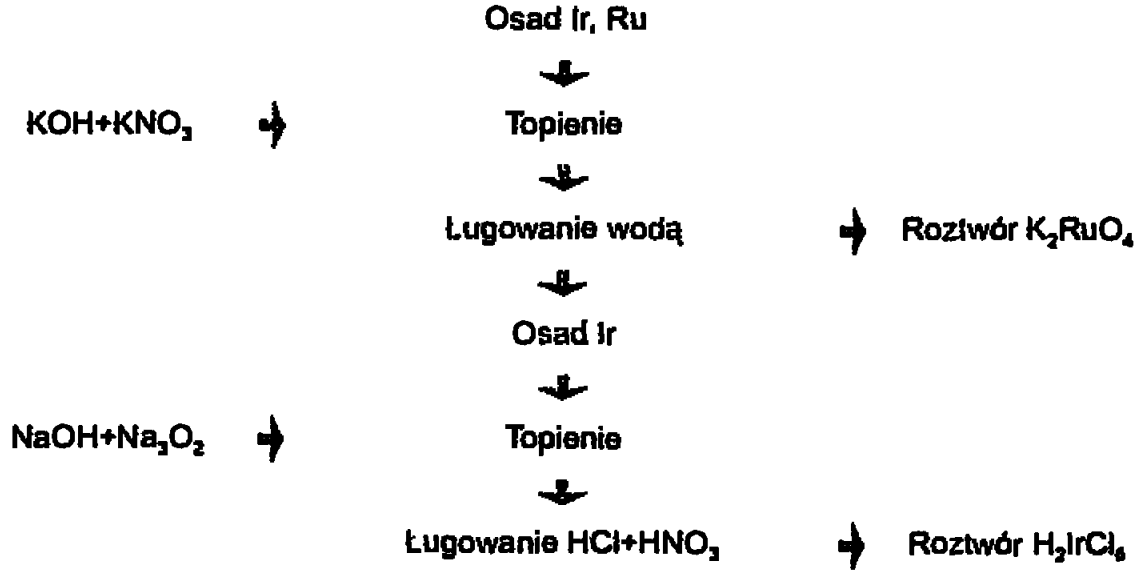
Rutenian potasu jest substancją bardzo dobrze rozpuszczalną w wodzie, stąd przechodzi on łatwo do roztworu w wyniku ługowania otrzymanego stopu za pomocą wody.

Pozostały osad irydu stapiamy z mieszaniną NaOH + Na_2O_2, w wyniku czego tworzy się tlenek irydu(IV), przy czym KOH służy jako rozpuszczalnik dla nadtlenku sodu:

$$Ir + 2Na_2O_2 = IrO_2 + 2Na_2O \qquad (4.45)$$

Następnie otrzymany stop rozpuszcza się w wodzie królewskiej:

$$IrO_2 + 6HCl + 2HNO_3 = H_2[IrCl_6] + 3H_2O + N_2O_5 \qquad (4.46)$$



Rys. 4.20. Schemat procesu rozdziału irydu i rutenu

Z otrzymanego roztworu strącamy iryd w formie związku $(NH_4)_2[IrCl_6]$. Strącony $(NH_4)_2[IrCl_6]$ ma kolor czarny i oddziela się go od pozostałego roztworu przez filtrowanie. Związek ten wykazuje większą rozpuszczalność aniżeli $(NH_4)_2[PtCl_6]$, dlatego, aby zapobiec zbyt dużym stratom irydu, musimy zastosować większy nadmiar NH_4Cl do jego strącania (0,5–1 mol/l) i zapewnić możliwie niską temperaturę (20 ^{0}C). Ponadto powinniśmy użyć możliwie małej ilości NH_4Cl do przemywania osadu.

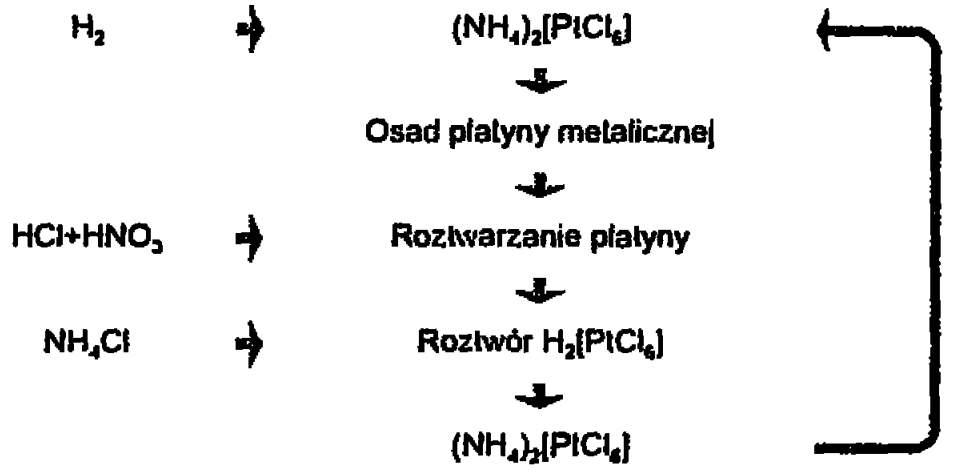
4.10. Rafinacja platynowców

Rozdział platynowców według omówionych dotychczas procesów nie jest ostry, co oznacza, że na przykład podczas strącania platyny w formie $(NH_4)_2[PtCl_6]$ będą się wytrącać w minimalnych ilościach inne platynowce. Oprócz tego na powierzchni wytrąconego związku zaadsorbują się jony metali bazowych. Stąd wynika konieczność rafinacji tych związków po to, aby otrzymane z nich platynowce były możliwie najwyższej czystości.

4.10.1. Rafinacja platyny

Klasyczna metoda rafinacji platyny polega na powtórnym (lub wielokrotnym) strącaniu $(NH_4)_2[PtCl_6]$. Zanieczyszczona sól jest redukowana do metalicznej platyny (np. za pomocą wodoru), która następnie jest rozpuszczana w wodzie królewskiej celem ponownego utworzenia $H_2[PtCl_6]$ wytrącającego się z powrotem w formie $(NH_4)_2[PtCl_6]$.

Rysunek 4.21 ilustruje schemat takiego procesu, przy czym w wyniku wielokrotnego powtarzania tej procedury otrzymuje się bardzo czystą platynę, ale koszt takiej rafinacji jest bardzo wysoki.



Rys. 4.21. Schemat procesu rafinacji $(NH_4)_2[PtCl_6]$

$(NH_4)_2[PtCl_6]$ może być bezpośrednio przeprowadzony do $H_2[PtCl_6]$ w wyniku utleniania jonu amonowego (NH_4^+) lub w wyniku wymiany kationów. Dekompozycja NH_4^+ polega na dodawaniu do ogrzanego roztworu chloru (Cl_2) lub kwasu azotowego(V) (HNO_3), przy czym należy zachować środki ostrożności i nie dopuszczać do akumulacji wybuchowych związków azotu i chloru (np. NCl_3). W tym celu przez roztwór należy przepuszczać w sposób ciągły argon:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] + 6Cl_2 = H_2[PtCl_6] + 6HCl + 2NCl_3 \qquad (4.47)$$

$$(NH_4)_2[PtCl_6] + 2HNO_3 = H_2[PtCl_6] + 2NH_4NO_3 \qquad (4.48)$$

Proces rafinacji $(NH_4)_2[PtCl_6]$ za pomocą krystalizacji tego związku z roztworów wodnych jest teoretycznie możliwy, ale rozpuszczalność $(NH_4)_2[PtCl_6]$ w wodzie jest stosunkowo niska, dlatego należy wykorzystać wzrost rozpuszczalności tego związku z temperaturą (rys. 4.15) oraz używać roztworów o małych objętościach.

Modyfikacja tej metody polega na podgrzaniu roztworu powyżej 100 °C, co musi się odbywać przy podwyższonych ciśnieniach. Proces oczyszczania przez krystalizację z roztworu wodnego w wysokich temperaturach jest utrudniony na skutek zachodzenia hydrolizy.

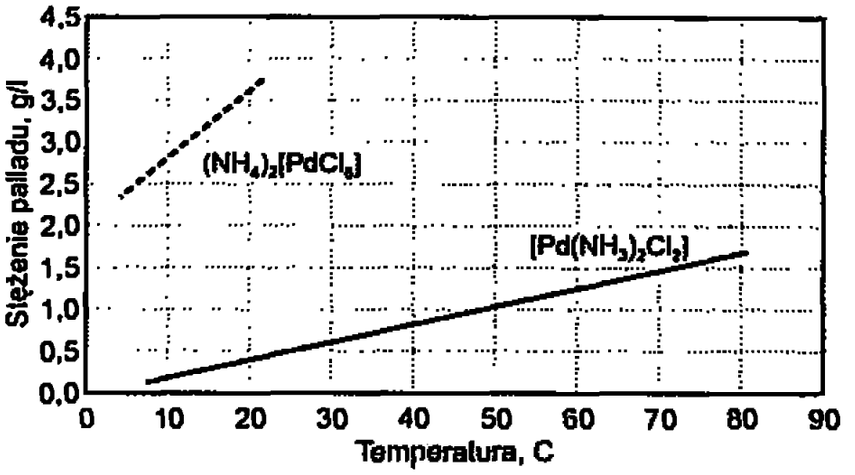
W roztworach obojętnych lub słabo kwaśnych i powyżej temperatury 90 °C następuje przechodzenie kompleksów chlorkowych platynowców (zwłaszcza innych poza platyną platynowców) w kompleksy hydroksylowe lub wodorotlenki. Nie można dopuścić, aby produkty hydrolizy wytrącały się razem z krystalizującym $(NH_4)_2[PtCl_6]$. Stopień hydrolizy sześciochloroplatynianu(IV) amonu wzrasta z temperaturą i czasem zbyt wysoka temperatura i długi czas procesu powodują obniżanie się uzysku platyny. Reakcja hydrolizy jest odwracalna w obecności kwasu solnego. Do strącania platyny z roztworu używamy chlorku amonu (NH_4Cl), który niestety strąca także iryd. Na szczęście jest pewna zwłoka pomiędzy strącaniem platyny i irydu, co możemy wykorzystać do rozdzielenia tych pierwiastków. Do strącania platyny należy używać czystego chlorku amonu. Teoretycznie do strącenia 1 g platyny potrzebne jest użycie 0,5 g chlorku amonu, ale w praktyce należy stosować pewien nadmiar. Dobre wyniki uzyskuje się przy zachowaniu stosunku 20:12 platyny do chlorku amonu. Aby reakcja strącania platyny zachodziła z odpowiednią szybkością, należy przed przystąpieniem do tej operacji podgrzać nieco roztwór. Do roztworu wlewamy wolno chlorek amonu, ciągle mieszając, aż do momentu kiedy roztwór zmieni kolor, co jest znakiem, że rozpoczęło się wytrącanie $(NH_4)_2[PtCl_6]$. Następnie po energicznym pomieszaniu roztworu pozostawiamy go celem osadzenie się osadu na dnie naczynia. Kolor osadu może być jasno-pomarańczowy, żółty lub nawet brązowo-czerwony. Rodzaj koloru zależy od stężenia platyny w roztworze, temperatury oraz ilości i rodzaju domieszek. W miarę nabywania doświadczenia będziemy w stanie powiedzieć coś więcej o domieszkach w roztworze. Po dodaniu całej ilości chlorku amonu, należy odstawić roztwór i od tego momentu mamy trochę więcej niż 1 godzinę do rozpoczęcia strącania się irydu, jeśli znajduje się w roztworze. Jeśli naszym celem jest także rozdział platyny od irydu, to w ciągu godziny musimy podjąć stosowne kroki. W przypadku gdy taki rozdział nie jest konieczny, to roztwór pozostawiamy na kilka godzin celem pełnego oddzielenia się osadu.

4.10.2. Rafinacja palladu

Rafinacja platyny polega na powtórnym jej rozpuszczaniu w wodzie królewskiej, usuwaniu kwasu azotowego(V), a następnie strącaniu $(NH_4)_2[PtCl_6]$ za pomocą chlorku amonu (NH_4Cl). Każdorazowe powtórzenie operacji prowadzi do otrzymania coraz czystszej platyny. Ta zależność jest słuszna w przypadku każdego z platynowców, w tym także palladu. Każde powtórzenie takiej operacji wymaga poniesienia pewnych

kosztów, ale z drugiej strony otrzymany produkt staje się droższy, ponieważ jest czystszy. Podobnie jak dla platyny także dla palladu istnieje granica, poza którą jego dalsza rafinacja staje się nieopłacalna. W procesach rafinacyjnych palladu wykorzystuje się te same zasady, które stosuje się w procesach separacyjnych (zmiana wartościowości, temperatury, dodatek wspólnych jonów, modyfikacja kompleksów za pomocą reakcji chemicznych).

Rysunek 4.22 wskazuje na brak możliwości rafinacji palladu przez krystalizację jego związków z roztworów wodnych, ponieważ zmiana rozpuszczalności $(NH_4)_2[PdCl_6]$ i $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ wraz ze zmianą temperatury jest zbyt mała.



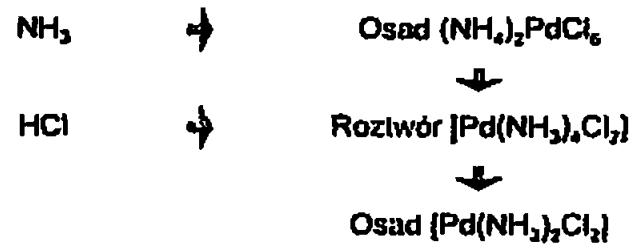
Rys. 4.22. Zależność rozpuszczalności $(NH_4)_2[PdCl_6]$ i $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ od temperatury

Rafinacja palladu (rys. 4.23) może polegać na tym, że zanieczyszczony heksachloropalladian(IV) amonu $(NH_4)_2[PdCl_6]$ musi być przeprowadzony do roztworu. Proces rozpuszczania przebiega w wodzie amoniakalnej na skutek zachodzenia reakcji:

$$(NH_4)_2[PdCl_6] + 2NH_3 = [Pd(NH_3)_4Cl_2] + 2HCl + Cl_2 \qquad (4.49)$$

Zanieczyszczona sól powinna być możliwie szybko rozpuszczona w temperaturze pokojowej przy intensywnym mieszaniu, aby nie dopuścić do rozpuszczenia większych ilości heksochloroplatynianu(IV) amonu ($(NH_4)_2[PtCl_6]$), ponieważ platyna bardzo często występuje jako zanieczyszczenie palladu. Nierozpuszczona pozostałość, na którą składają się wodorotlenki (np. $Pt(OH)_4$) i $(NH_4)_2[PtCl_6]$), jest odfiltrowana. Do pozostałego roztworu dodajemy tyle kwasu solnego (HCl), aby pH roztworu osiągnęło wartość 1, co powoduje wytrącanie się chlorku diaminopalladu(II) $[Pd(NH_3)_2]Cl_2$ w postaci łatwego do odfiltrowania osadu, zgodnie z reakcją:

$$[Pd(NH_3)_4]Cl_2 + 2HCl = [Pd(NH_3)_2]Cl_2 + 2NH_4Cl \qquad (4.50)$$



Rys. 4.23. Schemat procesu rafinacji palladu

Jeśli ilość $(NH_4)_2[PtCl_6]$ będzie zbyt duża w osadzie wyjściowym, to jest trudno uzyskać czysty pallad. Nie możemy także uzyskać czystego palladu jeśli:

- reakcja z amoniakiem będzie zbyt długotrwała,
- będzie zbyt wysoka koncentracja amoniaku,
- wystąpią problemy z filtrowaniem wodorotlenków przed strącaniem $[Pd(NH_3)_2]Cl_2$.

Jeśli stężenie kwasu solnego będzie za duże, to uzysk palladu będzie dodatkowo ograniczony w wyniku tworzenia się rozpuszczalnego $(NH_4)_2[PdCl_4]$.

Inna metoda rozpuszczania $(NH_4)_2[PdCl_6]$ polega na zmianie stopnia utlenienia palladu ($Pd^{4+} \rightarrow Pd^{2+}$) w wyniku redukcji tego związku hydrazyną lub jego termicznej dekompozycji:

$$2(NH_4)_2[PdCl_6] + N_2H_4 = 2(NH_4)_2[PdCl_4] + NH_3 + NCl_3 + HCl \qquad (4.51)$$

$$(NH_4)_2[PdCl_6] = (NH_4)_2[PdCl_4] + Cl_2 \qquad (4.52)$$

Czysty heksachloropalladian(IV) amonu ($(NH_4)_2[PdCl_6]$) można powtórnie wytrącić z roztworu, przepuszczając przez roztwór chlor w obecności NH_4Cl:

$$(NH_4)_2[PdCi_4] + Cl_2 = (NH_4)_2[PdCl_6] \qquad (4.53)$$

Obecność NH_4Cl zwiększa w roztworze stężenie jonów NH_4^+, co zmniejsza stężenie palladu w roztworze (iloczyn rozpuszczalności). Rafinacja $(NH_4)_2[PdCl_6]$ przez powtórne strącanie jest bardzo efektywna, w przypadku gdy zanieczyszczeniami są srebro oraz metale bazowe.

Natomiast w obecności rodu, platyny, irydu i miedzi uzyskuje się czystszy produkt, jeśli będziemy strącać nie $(NH_4)_2[PdCl_6]$, ale $[Pd(NH_3)_2]Cl_2$, przy czym związek ten charakteryzuje się mniejszą rozpuszczalnością w wodzie (rys. 4.22) aniżeli $(NH_4)_2[PdCl_6]$ i dlatego w tym wypadku otrzymamy większy uzysk palladu.

Pallad w odróżnieniu od platyny rozpuszcza się w gorącym kwasie azotowym(VI), we wrzącym kwasie siarkowym oraz stopionych zasadach.

Z oczyszczonych związków, metaliczny pallad można otrzymać na kilka sposobów:

- Metaliczny pallad otrzymujemy w wyniku termicznej dekompozycji chlorku diaminopalladu(II) ($[Pd(NH_3)_2]Cl_2$), która zaczyna już zachodzić w temperaturze 290 °C w atmosferze obojętnej. Reakcja rozkładu tego związku zachodzi zgodnie z reakcją:

$$[Pd(NH_3)_2]Cl_2 = Pd + 2NH_3 + Cl_2 \qquad (4.54)$$

- W przypadku gdy materiałem wyjściowym jest heksachloropalladian(IV) amonu $(NH_4)_2[PdCl_6]$, to wówczas traci on chlor w temperaturze 280 °C, przy czym aby wyeliminować straty podgrzewanego związku, należy bardzo wolno podnosić temperaturę w przedziale 100–300 °C.

$$(NH_4)_2[PdCl_6] = Pd + 2NH_4Cl + 2Cl_2 \qquad (4.55)$$

Jeśli termiczna dekompozycja $(NH_4)_2[PdCl_6]$ odbywa się w powietrzu, to wówczas powstające wióry palladu zawierają bardzo duże ilości PdO, który redukujemy przez wygrzanie materiału w atmosferze wodoru.

- Podobnie jak w przypadku platyny redukcja palladu może odbywać się w roztworze lub zawiesinie wodnej za pomocą hydrazyny (N_2H_4):

$$2[Pd(NH_3)_2]Cl_2 + N_2H_4 = 2Pd + 4NH_4Cl + N_2 \qquad (4.56)$$

Redukcja $(NH_4)_2[Pd(NH_3)_2]Cl_2$ za pomocą hydrazyny (N_2H_4) zachodzi do końca w temperaturach powyżej 50 °C w silnym roztworze amoniakalnym.

- Mrówczan sodowy (HCOONa) może być również czynnikiem redukującym pallad w roztworach alkalicznych. W obu przypadkach przez kąpiel przepuszczamy azot w celu zapobiegnięcia tworzeniu się gazowej mieszanki o własnościach wybuchowych.

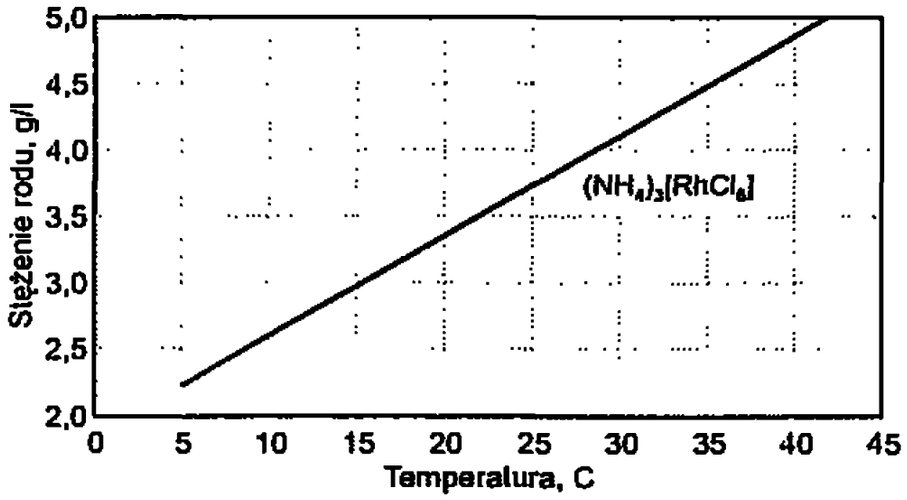
Redukcja palladu za pomocą związków chemicznych często skutkuje tym, że otrzymuje się bardzo rozdrobniony czarny proszek palladu, który może ulec samozapłonowi, dlatego należy go suszyć w atmosferze gazu obojętnego.

Temperatura topienia palladu wynosi 1554 °C i należy go topić w płomieniu lekko utleniającym. Po stopieniu palladu nie gasimy palnika, tylko zmniejszamy dopływ tlenu, aby pallad zakrzepł w atmosferze redukującej. Pallad pochłania bardzo duże ilości tlenu w stanie ciekłym i dlatego powinien krzepnąć w atmosferze redukującej. Jeśli nie będzie krzepnąć w atmosferze redukującej, to jego objętość będzie powiększona o rozpuszczony tlen, a struktura porowata. W efekcie będzie następowało rozwarstwienie palladu podczas walcowania. Dlatego tak bardzo istotna jest operacja krzepnięcia tego metalu w atmosferze redukującej i wygładzanie powierzchni, co praktycy nazywają „słodzeniem" palladu.

4.10.3. Rafinacja rodu

Podobnie jak w przypadku platyny i palladu, rafinację rodu można prowadzić na różne sposoby:

- Wykorzystując zmianę rozpuszczalności heksachlororodianu(III) amonu $(NH_4)_3[RhCl_6]$ ze zmianą temperatury (rys. 4.24), można przeprowadzić rafinację tego związku przez krystalizację z roztworów wodnych lub kwasu solnego. Niestety zmiana rozpuszczalności ze zmianą temperatury w przypadku tego związku jest relatywnie mała, co będzie skutkować tym, że uzysk rodu w tej operacji jest relatywnie mały. Proces rafinacji za pomocą krystalizacji nie jest również polecany z tego względu, że nie jest możliwe osiągnięcie dobrego rozdziału rodu od platyny i irydu. Natomiast dobre wyniki uzyskuje się jeśli $H_2[PtCl_6]$, $H_2[IrCl_6]$ oraz kationy metali bazowych zostaną wcześniej usunięte z roztworu w wyniku zastosowania wymieniaczy jonowych.
- Strącanie rodu w postaci związków $[Rh(NH_3)_5]Cl_3$ lub $(NH_4)_3[Rh(NO_2)_6]$ prowadzi do lepszych wyników, ale w dalszym ciągu uzysk rodu nie jest zbyt wysoki z uwagi na rozpuszczalność tych związków, a postępowanie z roztworem wyjściowym nastręcza wiele problemów.



Rys. 4.24. Zależność stężenia rodu w roztworze od temperatury

- Proces rafinacji rodu można prowadzić przez działanie chlorem na zanieczyszczony metal w temperaturze 700 °C. W wyniku tej reakcji tworzy się $RhCl_3$, który jest nierozpuszczalny w kwasie solnym, podczas gdy chlorki platyny, palladu i metali podstawowych bardzo dobrze rozpuszczają się w kwasie solnym. Chlorek rodu(III) można zredukować za pomocą wodoru:

$$RhCl_3 + 1{,}5H_2 = Rh + 3HCl \qquad (4.57)$$

Otrzymany metal można powtórnie przeprowadzić w chlorek rodu(III) i przez wielokrotne powtarzanie tych operacji możemy otrzymać czysty rod.

- Zanieczyszczony heksanitrorodian(III) potasu $K_3[Rh(NO_2)_6]$ może być przeprowadzony w heksochlororodian(III) potasu $K_3[RhCl_6]$ przez ogrzewanie go z kwasem solnym:

$$K_3[Rh(NO_2)_6] + 6HCl = K_3[RhCl_6] + 6HNO_2 \qquad (4.58)$$

Następnie można powtórnie wytrącić rod w postaci związku $K_3[Rh(NO_2)_6]$ lub $[Rh(NH_3)_5]Cl_3$ w wyniku reakcji z azotancm(III) potasu (KNO_2) lub wodą amoniakalną:

$$K_3[RhCl_6] + 6KNO_2 = K_3[Rh(NO_2)_6] + 6KCl \qquad (4.59)$$

$$K_3[RhCl_6] + 5NH_3 = [Rh(NH_3)_5]Cl_3 + 3KCl \qquad (4.60)$$

- Inną alternatywą jest procedura, która polega na tym, że do roztworu zawierającego rod dodajemy wodorotlenku sodu (NaOH), a następnie po oddzieleniu osadu wodorotlenku rodu(III) $Rh(OH)_3$ rozpuszczamy go w kwasie solnym (HCl):

$$Rh_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Rh(OH)_3 + 3Na_2SO_4 \qquad (4.61)$$

$$Rh(OH)_3 + 6HCl = H_3[RhCl_6] + 3H_2O \qquad (4.62)$$

Do otrzymanego roztworu dodajemy mieszaniny azotami(III) sodu z chlorkiem potasu ($NaNO_2$ +KCl) i wówczas z roztworu wytrąci się osad, którym będzie heksanitrorodian(III) potasu ($K_3[Rh(NO_2)_6]$):

$$H_3[RhCl_6] + 6NaNO_2 + 3KCl = K_3[Rh(NO_2)_6] + 3HCl + 6NaCl \qquad (4.63)$$

Po odsączeniu otrzymany osad rozpuszczamy w kwasie solnym i w efekcie utworzy się osad $K_2[RhCl_6]$. Aby oczyścić otrzymany produkt, możemy go przetopić znowu z wodorosiarczanem(IV) sodu ($NaHSO_3$) i powtórzyć wszystkie operacje, aż do otrzymania znowu $K_2[RhCl_6]$. Szczególnie małe zakłady w tym momencie kończą proces na utworzeniu $K_3[RhCl_6]$ i bez jego dalszego oczyszczania sprzedają dużym zakładom rafinującym metale szlachetne.

Jeśli chcemy otrzymać rod, to heksachlororodian(IV) potasu redukujemy w podwyższonej temperaturze za pomocą wodoru (H_2). Alternatywną metodą może być rozpuszczenie $K_2[RhCl_6]$ w wodzie i elektrolityczne wydzielenie rodu na katodzie, przy czym anodą jest platyna.

Heksachlororodian(III) amonu $(NH_4)_3[RhCl_6]$ jest surowcem wyjściowym do produkcji rodu. Otrzymania metalicznego rodu polega na redukcji heksachlororodianu(III) amonu $(NH_4)_3[RhCl_6]$ za pomocą wodoru w temperaturze 800 °C, w wyniku czego otrzymuje się metaliczny proszek. Redukcja rodu w roztworze za pomocą

hydrazyny (N_2H_4) odbywa się z jej dużym nadmiarem w temperaturze około 100 °C w obecności NaOH:

$$4(NH_4)_3[RhCl_6] + 3N_2H_4 + 24NaOH = \\ = 4Rh + 3N_2 + 12NH_3 + 24NaCl + 24H_2O \tag{4.64}$$

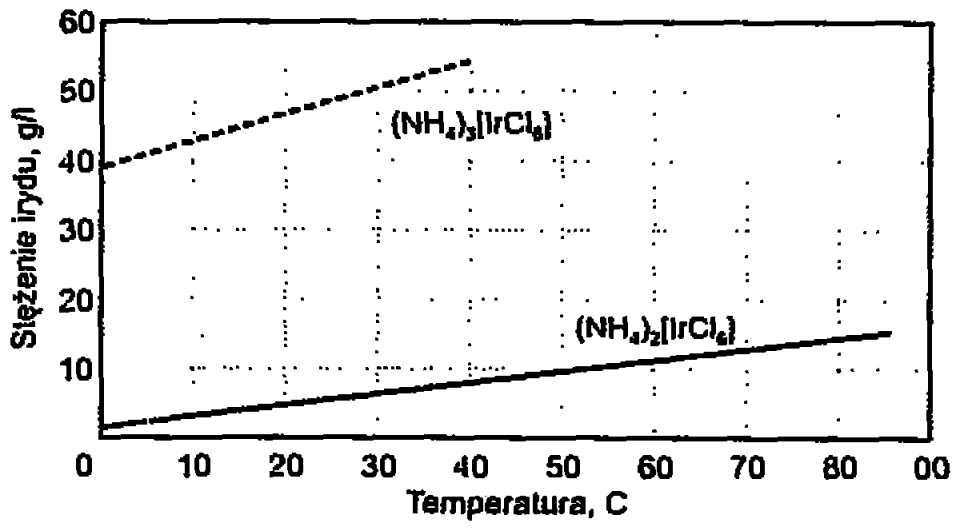
4.10.4. Rafinacja irydu

– Rafinacja irydu polega na oczyszczaniu heksachloroirydianu(IV) amonu $(NH_4)_2[IrCl_6]$. Z wodnego roztworu $(NH_4)_3[IrCl_6]$ strąca się domieszki (inne poza irydem platynowce oraz metale bazowe) w formie siarczków. Siarczki są strącane z roztworu lekko kwaśnego za pomocą siarkowodoru (H_2S). Celem uzyskania optymalnych warunków do tego procesu, strącanie należy przeprowadzić bardzo szybko.

$$(NH_4)_2[PtCl_6] + 2H_2S = PtS_2 + 2NH_4Cl + 4HCl \tag{4.65}$$

Po oddzieleniu osadu siarczków, musimy utlenić Ir w roztworze ($Ir^{3+} \rightarrow Ir^{4+}$), przepuszczając przez niego chlor. W wyniku czego wytrąci się $(NH_4)_2[IrCl_6]$, który posiada znacznie mniejszą rozpuszczalność niż $(NH_4)_3[IrCl_6]$, co uwidacznia rysunek 4.25. Wytrącony $(NH_4)_2[IrCl_6]$ jest wolny od zanieczyszczeń.

$$(NH_4)_3[IrCl_6] + 0{,}5Cl_2 = (NH_4)_2[IrCl_6] + NH_4Cl \tag{4.66}$$

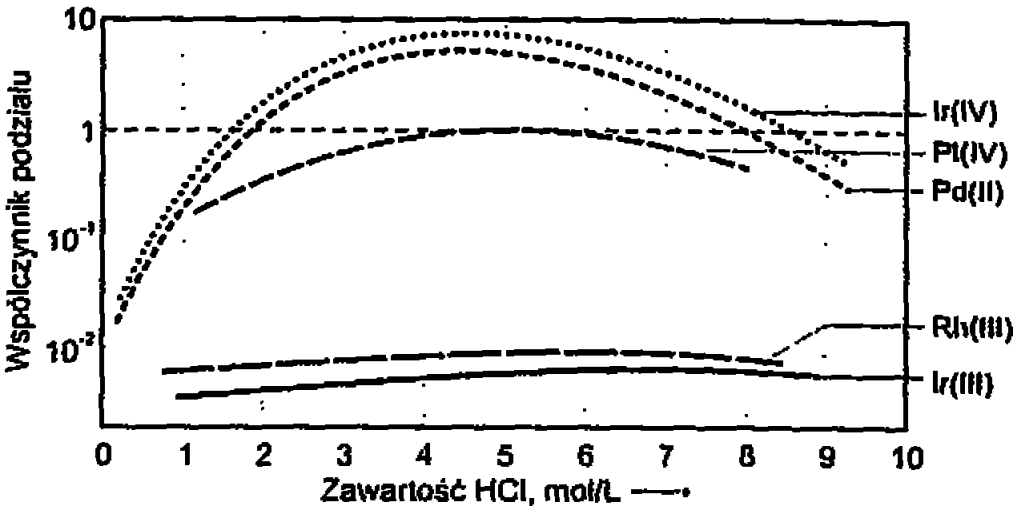


Rys. 4.25. Zależność rozpuszczalności $(NH_4)_2[IrCl_6]$ i $(NH_4)_3[IrCl_6]$ od temperatury

– Iryd może być także oczyszczany za pomocą ekstrakcji ciecz/ciecz i proces przebiega stosunkowo łatwo, jeśli iryd znajduje się na czwartym stopniu utlenienia, co

ilustruje rysunek 4.26. Zmieniając wartościowość Ir z +4 do +3 zmieniamy dramatycznie wartość współczynnika podziału irydu pomiędzy fazę organiczną a fazę wodną:

$$L_{Ir}^{f.org/f.wodna} = \frac{(\%Ir)_{f.organiczna}}{(\%Ir)_{f.wodna}} \qquad (4.67)$$



Rys. 4.26. Zależność współczynnika podziału kompleksów chlorkowych platynowców od stężenia kwasu solnego w przypadku ekstrakcji za pomocą fosforanu trójbutylowego (TBP) [1]

Wartość współczynnika podziału irydu jest relatywnie duża, jeśli iryd znajduje się na +4 stopniu utlenienia, natomiast jego wartość staje się bardzo mała jeśli jego stopień utlenienia wynosi +3 (rys. 4.26). Wprowadzenie do roztworu jonów Fe^{2+} lub As^{3+}, a także aspiryny w temperaturze pokojowej pozwala na selektywną redukcję Ir(IV) do Ir(III), natomiast Pt(IV) pozostaje nienaruszona. To sprawi, że platyna oraz w mniejszym stopniu pallad przejdą do fazy organicznej, a iryd pozostanie w roztworze wodnym.

Iryd strąca się z roztworu (za pomocą NH_4Cl) w postaci heksachloroirydianu(IV) amonu $(NH_4)_2[IrCl_6]$ o kolorze matowozieionym lub ciemnometalicznym. Kolor osadu jest zależny od wielu czynników, ale jest zawsze ciemniejszy od osadu platyny. Po osadzeniu się irydu zlewamy większość roztworu za pomocą syfonu (aby nic poruszyć osadu) do nowego naczynia, a ostatnią partię wraz z osadem filtrujemy. Przefiltrowany roztwór dodajemy do uprzednio zlanego za pomocą syfonu roztworu. Osad irydu przemywamy rozcieńczonym roztworem chlorku amonu (NH_4Cl). Powód dla którego używamy do przemywania osadu chlorku amonu zamiast wody jest taki, że heksachloroirydianu(IV) amonu jest dość dobrze rozpuszczalny w wodzie. W przypadku płukania go wodą, jony irydu przechodziłyby do roztworu, co ilustruje rysunek 4.25.

– Istnieje także możliwość lepszego rozdziału platyny od irydu, która polega na stopieniu stopu Pt-Ir z ołowiem w temperaturze około 1000 °C w proporcji 80% Pb i 20% stopu Pt-Ir. Następnie granulujemy otrzymany stop, wlewając go do zimnej wody. Stop (ołów) jest roztwarzany za pomocą kwasu azotowego. Do osadu przejdzie platyna i iryd, który rozpuszczamy w wodzie królewskiej. Platyna zostanie rozpuszczona, natomiast iryd pozostanie nierozpuszczony. Z roztworu jak zawsze musimy usunąć kwas azotowy przez wielokrotne gotowanie z dodatkiem kwasu solnego. W końcowym etapie uzyskany syrop rozpuszczamy w 3–4 objętościach wody. Dodając do roztworu chlorku amonu, wytrącamy platynę w postaci $(NH_4)_2[PtCl_6]$. Trzeba pamiętać, że nie jest możliwe filtrowanie wody królewskiej celem oddzielenia metalicznych kryształów irydu, ponieważ bibuła filtracyjna zostanie zniszczona przez wodę królewską.
Najlepszą metodą otrzymania metalicznego irydu jest redukcja heksachloroirydianu(IV) amonu ($(NH_4)_2[IrCl_6]$) za pomocą wodoru w temperaturze 800 °C, w wyniku czego otrzymuje się metaliczny proszek. Rozkład termiczny tego związku w powietrzu prowadzi do otrzymania irydu z dużą zawartością tlenu. Redukcja irydu w roztworze wodnym za pomocą hydrazyny (N_2H_4) jest możliwa wyłącznie przy obecności znacznych ilości wodorotlenku sodu (NaOH), ale reakcja nie zawsze zachodzi do końca.
Iryd topi się w temperaturze 2442 °C i dlatego jest bardzo trudno go stopić. Iryd można stopić w piecu indukcyjnym. Można także stopić iryd w palniku acetylenowo-tlenowym pod warunkiem umiejętnego doboru ilości tlenu do acetylenu. Natomiast nie można tego dokonać za pomocą palnika wodorowo-tlenowego, ponieważ jego maksymalna temperatura tylko nieznacznie przekracza temperaturę topienia się irydu.

4.11. Odzysk i rafinacja rutenu

Najczęściej spotykanymi platynowcami są: platyna, pallad i rod. Natomiast iryd, a zwłaszcza ruten i osm występują w bardzo małych ilościach i są rzadko stosowane. Jeśli ruten i iryd występują razem, to celem ich rozdzielenia stapiamy je z mieszaniną KOH i KNO_3, aby utworzyć rutenianu potasu:

$$Ru + 2KOH + 3KNO_3 = K_2RuO_4 + 3KNO_2 + H_2O \qquad (4.68)$$

Rutenian i osmiany mogą być utworzone także w wyniku reakcji tych metali z innymi substancjami. Ruten i osm są bardzo podatne na działanie nadtlenku sodu Na_2O_2, reakcja jest tak gwałtowna, że dodajemy NaOH lub Na_2CO_3 celem jej spowolnienia i tym samym obniżenia temperatury kąpieli. Ruten także może być utleniany przez stapianie z BaO_2 lub BaO_2-$Ba(NO_3)_2$. Rozdrobniony ruten i osm mogą być traktowane przez alkaliczne roztwory peroksodisiarczanu(VI) potasu ($K_2S_2O_8$) w wyniku czego tworzą się także rutenian i osmiany potasu. Sole potasowe są bardziej efektyw-

ne aniżeli sodowe, przy czym zamiast wodorotlenków metali alkalicznych można zastosować ich węglany.

Otrzymany stop jest ługowany wodą i do roztworu przechodzi K_2RuO_4. Aby wydzielić ruten z tego roztworu, należy przeprowadzić go w gaz. W tym celu gotujący się roztwór utleniamy za pomocą gazowego chloru (Cl_2) i w efekcie otrzymuje się gazowy tlenek rutenu(VIII):

$$K_2RuO_4 + Cl_2 = RuO_4 + 2KCl \qquad (4.69)$$

Tlenek rutenu(VIII) w reakcji z kwasem solnym (HCl) tworzy chlorek rutenu(III):

$$4RuO_4 + 12HCl = 4RuCl_3 + 6H_2O + 5O_2 \qquad (4.70)$$

Chlorek rutenu(III) można zredukować wodorem w podwyższonych temperaturach:

$$RuCl_3 + 1{,}5H_2 = Ru + 3HCl \qquad (4.71)$$

Roztwory rutenianu potasu lub sodu można redukować etanolem (C_2H_5OH), w wyniku czego strąca się tlenek rutenu(IV)-woda(1/x) ($RuO_2 \cdot xH_2O$). Tlenek ten redukujemy za pomocą wodoru w temperaturze 800 °C.

$$RuO_2 \cdot xH_2O + 2H_2 = Ru + (2 + x)H_2O \qquad (4.72)$$

4.12. Odzysk i rafinacja osmu

Osm podobnie jak ruten występuje niezwykle rzadko i jest mało prawdopodobne, abyśmy kiedykolwiek zetknęli się z tymi platynowcami.

Przypuśćmy mimo wszystko, że w pierwotnej mieszaninie mamy ruten i osm. W takim wypadku roztwór ten możemy przerobić w nieco inny sposób niż w przypadku odzysku rutenu. Do roztworu dodajemy mieszaniny alkoholu metylowego i kwasu solnego (CH_3OH + HCl), przy czym operację przeprowadzamy w kolbie połączonej z kolumną destylacyjną. Bardzo powoli przeprowadzamy destylację roztworu. Osad, który pozostanie w kolbie jest $RuOCl_2$, natomiast kondensat zawiera OsO_4.

Cała operacja powinna się odbywać w szczelnej aparaturze i pod sprawnym wyciągiem.

Osm i ruten tworzą lotne tlenki, które mogą zostać zredukowane do metalu. Należy jednak pamiętać, że tlenek osmu jest wyjątkowo niebezpieczny! Jeśli dojdzie do kontaktu tego związku z błoną śluzową gałki ocznej, to następuje jego rozkład i odkłada się warstwa metaliczna, co prowadzi do ślepoty. Wiele osób straciło wzrok z powodu kontaktu z gazowym tlenkiem osmu. I dlatego zawsze powinno się pracować z tymi metalami pod sprawnym dygestorium i używać okularów i odzieży ochronnej.

Osmian potasu (K_2OsO_4) może być zredukowany do osmu metalicznego w wyniku reakcji z $NaBH_4$ w roztworze wodnym. W obu przypadkach otrzymany osm musi być przemyty wodą.

4.13. Zagospodarowanie zawrotów

Podczas zawracania materiałów (np. roztworów) w procesach odzysku platynowców akumulują się metale podstawowe, które mogą pochodzić ze wsadu lub z soli dodawanych w procesach rafinacyjnych. Także niewielkie ilości platynowców pozostają w roztworach używanych podczas separacji i oczyszczania tych metali. Generalnie ilość zawracanych metali szlachetnych nie powinna przekraczać 1% ich zawartości w materiale wyjściowym, a ilość zawracanego materiału powinna być ograniczona ze względu na to, że odzysk metali szlachetnych z tego typu materiałów wiąże się z dużymi kosztami i stratami.

Roztwory zawierające platynowce z niewielkimi ilościami innych metali powinny zostać zagęszczone przez odparowanie w obecności kwasu solnego, a następnie dołączone do produkcji. Jeśli natomiast roztwór zawiera tylko chlorek amonu oraz platynowce, to wówczas taki roztwór może być używany jako odczynnik strącający po zagęszczeniu roztworu z dodatkiem kwasu solnego. Jeśli roztwór zawiera duże ilości soli metali alkalicznych, metali ziem alkalicznych lub innych metali oraz platynowce, to jedynym wyjściem w takiej sytuacji jest zastosowanie silnych wymieniaczy jonowych i z ich pomocą usunięcie z roztworu jonów $[PtCl_6]^{2-}$ i $[PdCl_4]^{2-}$. Metoda ta jest skuteczna tylko wówczas, gdy te dwa kompleksy są w roztworze obecne. W przypadku rodu i irydu jest bardzo trudno osiągnąć podobne wyniki ze względu na hydrolizę i wobec tego w takim wypadku ekstrakcja za pomocą wymieniaczy jonowych może zachodzić pod warunkiem zachowania szczególnych środków ostrożności.

Dawniej z takich roztworów wytrącano platynowce przez cementację za pomocą pylu cynkowego w obecności kwasu solnego. Zastosowanie cynku zostało zarzucone, ponieważ wymagany jest bardzo duży nadmiar tego metalu, a następnie są problemy z utylizacją takich roztworów z uwagi na przepisy o ochronie środowiska. Obecnie do cementacji używa się aluminium. Wszystkie materiały, z których metale szlachetne są odzyskiwane, podlegają ścisłej kontroli przed ich wysłaniem na składowisko.

4.14. Materiały konstrukcyjne przeznaczone do urządzeń stosowanych podczas odzysku platynowców

Materiałom używanym do odzysku lub produkcji platynowców stawia się bardzo ostre wymagania. Masy plastyczne są w większości przypadków odporne na działanie kwasów nieorganicznych. Zbiorniki i reaktory wyłożone ebonitem są odporne na kwa-

sy oraz stężone roztwory chlorków do temperatury 90 °C. Takie materiały jak: stal nierdzewna, tytan, cyrkon, hastelloy czy srebro nic są właściwe, ponieważ platynowce byłyby cementowane na ścianach reaktorów wykonanych z takich materiałów. Tantal jest tu wyjątkiem i dlatego jest używany do konstrukcji wymienników ciepła, ponieważ nie rozpuszcza się w roztworach chlorkowych i nie cementuje platynowców. Innym materiałem używanym do budowy zbiorników i wyłożenia reaktorów jest szkło, które jest odporne na działanie wszystkich substancji używanych w procesach pozyskiwania platynowców. W przypadku odzysku dużych ilości rutenu i osmu zachodzi potrzeba użycia także innych materiałów, takich jak np. gralit. Natomiast do wszystkich procesów związanych z odzyskiem platynowców najlepszym materiałem na potrzebne urządzenia pozostaje topiony kwarc.

Literatura

[1] Habaschi F.: *Handbook of Extractive Metallurgy*, vol. III, Wiley-VCH, 1997, 1269–1326

[2] Edwards R.I.: *Refining of the platinum-group metals*, Journal of Metals, August 1976, 4–9

[3] Hartley F.R.: *Chemistry of the Platinum Group Metals*, Elsevier, Amsterdam–Oxford–New York–Tokyo, 1991, 9–31

[4] Cawthorn R.G.: *Seventy-fifth Anniversary of the Discovery of the Platiniferous Merensky Reef – The Largest Platinum in the World*, Platinum Metals Rev., 43 (4), 1999, 146–148

[5] Schouwstra R.P., Kinioch E.D.: *A Short Geological Review of the Bushveld Complex*, Platinum Metals Rev., 44 (1), 2000, 33–39

[6] Kallmann S.: *A survey of the determination of the platinum group elements*, Talanta, vol. 34 (8), 1987, 677–698

[7] Meng X., Han K.N.: *The Leaching Behavior of Platinum Powder in Iodide Solutions with Oxygen*, EPD Congress 1996, Ed. Garry W. Warren, The Minerals & Materials Society, 1995, 253–268

[8] Meng X., Han K.N.: *Recovery of Platinum and Palladium from Spent Automobile Catalytic Convertes by Leaching with Solutions Containing Halogen Salts, ammonium and Oxidants*, EPD Congress 1996, Ed. Garry W. Warren, The Minerals & Materials Society, 1995, 501–513

[9] Meng X., Han K.N.: *An Oxidative Chloride Leaching of Palladium Powder*, EPD Congress 1996, Ed. Garry W. Warren, The Minerals & Materials Society, 1995, 241–251

[10] Hagelüken C.: *Securing the supply for tomoorow: Precious metals recycling from automotive catalysts*, METALL 55 Jahrgang, 3/2001, 104–109

[11] Bush R.P.: *Recovery of Platinum Group Metals from High Level Radioactive Waste. Possibilities of Separation and use Re-evaluated*, Platinum Metals Rev., 35 (4), 1991, 202–208

[12] Elkin E.M., Bennett P.W.: *A new technique for the recovery of palladium and platinum from gold electrolyte*, Journal of Metals, March 1965, 252–254
[13] Cichy P.: *Precious Metals Recovery by the Electrothermic Method from Alumina Base Catalysts*, Precious Metals 1983, Proceedings of the 7th International Precious Metals Conference ed. David A. Reese Pergamon Press Inc. 1994, 167–184
[14] Giegerich H.: *A New Development in Recycling Second Generation Autocatalist*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B.Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 515–525

Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału

Wilson R.B., Jakobs W.D.: *Separation of Iridium from Rhodium by Extraction with Tributyl Phosphate*, Analitical Chemistry, 33(12), November 1961, 1650–1652
Adam K., Renner H.: *Einsatz der Platinbeimetalle in der Technik*, METALL, 35 Jahrgang, Heft 7, Juli 1981, 577–578
Foo G.: *A Critical Analysis of the Processing Parameters in Palladium Refining*, Journal of Metals, October 1982, 59–62
Demopoulos G.P.: *Solvent Extraction in Precious Metals Refining*, Journal of Metals, June 1986, 13–17
Grote M., Hüppe U., Kettrup A.: *Solvent Extraction of Noble Metals by Formazans. II The Effect of ortho – Substituents of Formazans on their Extraction and Stripping Behaviour*, Hydrometallurgy 19, 1987, 51–68
Symes B.M.: *Processing of platinum-group metals mined from Merensky Reef*, Trans. Instn Min. Metall. (Sect. A: Mining industry) 96, 1987, A124–128
Hoffmann J.E.: *Recovering Platinum – Group Metals from Auto Catalysts*, Journal of Metals, June 1988, 40–45
Whellock J.G., Matousek J.W.: *Processing Precious Metals in a Top-Blown Converter*, JOM, September 1990, 23–25
Yermakov A.V., Koltygin V.M., Fatyushina E.V.: *Refining Secondary Iridium by an Oxidative Method*, Platinum Metals Rev., 36 (3), 1992, 146–149
Roset G.K., Matousek J.W., Marcantonio P.J.: *Converting Practices at the Stillwater Precious Metals Smelter*, JOM, 1992, 39–42
Kuczynski R.J., Atkinson G.B., Dolinar W.J.: *Recovery of platinum group metals from automobile catalysts – pilot plant operations*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B.Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 527–541
Sibrell P.L., Atkinson G.B.: *Leaching of petroleum catalysts with cyanide for palladium recovery*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 121–130

Vanbellen F.: *Treatment of precious metal bearing recycling materials at UM'S Hoboken smelter*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 493–499

Benguerel E., Demopoulos G.P., Harris G.B.: *Speciation and separation of rhodium(III) from chloride solutions: a critical review*, Hydrometallurgy 40, 1996, 135–152

Ammen C.W.: *Recovery and Refining of Precious Metals*, Second edition, International Thomson Publishing, New York, Albany, Bonn, Boston, Cincinnati, Detroit, London, Madrid, Melbourne, Mexico City, Pacific Grove, Paris, San Francisco, Singapore, Tokyo, Toronto, Washington 1997

Nowottny C., Halwachs W., Schügerl K.: *Recovery of platinum, palladium and rhodium from industrial process leaching solutions by reactive extraction*, Separation and Purification Technology, 12, 1997, 135–144

Alam M.S., Inoue K.: *Extraction of rhodium from other platinum group metals with Kelex 100 from chloride media containing tin*, Hydrometallurgy 46, 1997, 373–382

Jaskula M., Kammel R.: *Unterschung zur Verbesserung des Platinmetallausbringens bei der industriellen Silberraffination*, Metall, 51 Jahrgang Nr. 7–8 1997, 393–400

Ruiz M.C., Ojeda M.W., Rivarola J.B.: *Recovery of platinum and palladium from spent catalysts by chlorination*, Proceedings of the "REWASS'99 – Global Symposium on Recycling Waste Treatment and Clean Technology", vol. II, held in San Sebastian, Spain, September 5–9, 1999, Ed. I. Gaballach, J. Hager, R. Solozabal, A publication of The Minerals, Metals & Materials Society, 1999, 1329–1337

Zhang S., Forssberg E.: *Intelligent Liberation and classification of electronic scrap*, Powder Technology, 105, 1999, 293–301

Benson M., Bennett C.R., Patel M.K., Harry J.E., Cross M.: *Collector-metal behavior in the recovery of platinum-group metals from catalytic converters*, Trans. Instn Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.) 109, January–April 2000, C6– C10

Benson M., Bennett C.R., Harry J.E., Patel M.K., Cross M.: *The recovery mechanism of platinum group metals from catalytic converters in spent automotive exhaust system*, Resources, Conservation and Recycling, 31, 2000, 1–7

Heck R.M., Farrauto R.J.: *Automobile exhaust catalysts*, Applied Catalysis A: General, 221, 2001, 443–457

The Extractive Metallurgy of South Africa's Platinum Ores, JOM, October 2001, 14–18

Parga J.R., Valenzuela J.L., Muzquiz G.G., Ojebuoboh F.K.: *Recycling Lead to Recover Refractory Precious Metals*, JOM, December 2001, 19–21

Mhaske A., Dhadke P.: *Extraction separation studies of Os, Ru and Ir using Cyanex 921 in toluene*, Hydrometallurgy 63, 2002, 207–214

Andrews D.R.A., Brenan J.M.: *The solubility of ruthenium in sulfide liquid: implications for platinum group mineral stability and sulfide melt-silicate melt partitioning*, Chemical Geology, 192, 2002, 163–181

Schreier G., Edtmaier C.: *Separation of Ir, Pd and Rh from secondary Pt scrap by precipitation and calcinations*, Hydrometallurgy 68, 2003, 69–75

Okabe T.H., Kayanuma Y., Yamamoto S., Maeda M.: *Platinum Recovery Using Calcium Vapour Treatment*, Materials Transactions, vol. 44 (7), 2003, 1386–1393

Kayanuma Y., Okabe T.H., Maeda M.: *Metal Vapour Treatmem for Enhancing the Dissolution of Platinum Group Metals from Automotive Catulyst Scrap*, Metali. Material Trans. B, 35B, October 2004, 817–824

Kayanuma Y., Okabe T.H., Mitsuda Y., Maeda M.: *New Platinum extraction process Rusing metal vapour treatment*, "REWAS'04 – Global Symposium on Rycycling, Waste Treatment and Clean Technology", vol. III, held in Madrid, Spain, September 26–29, 2004, Ed. I. Gaballach, B. Mishra, R. Solozabal, N. Tanaka, A publication of The Minerals, Metals & Materials Society, 2004, 1841–1847

Paretsky V.M., Antipov N.I., Tarasov A.V.: *Hydrometallurgical method for treating special alloys, jewelry, electronic and elektrotechnical scrap*, EPD Congress 2004, Ed. M.E. Schlesinger, The Minerals & Materials Society, 2004, 713–721

5. Recykling miedzi

Miedź jest metalem, który może być w całości odzyskany z materiałów wtórnych. Recykling miedzi i jej stopów rozpoczęto już na początku XX wieku w czasie I wojny światowej. Procesy recyklingu tego metalu i jego stopów zostały szczególnie rozwinięte w Niemczech, dlatego udział złomu miedziowego w ogólnej produkcji tego metalu w Niemczech należy do najwyższych.

5.1. Właściwości miedzi

Miedź towarzyszyła człowiekowi od najdawniejszych czasów, a najwcześniejsze znaleziska archeologiczne dotyczą przedmiotów wykonanych z miedzi w siódmym tysiącleciu przed naszą erą. Miedź była wówczas używana do wytwarzania biżuterii, narzędzi i broni. Natomiast znaczące zapotrzebowanie na miedź wystąpiło dopiero w XIX wieku ze względu na jej doskonałą przewodność elektryczną oraz własności fizykochemiczne, co ilustruje tabela 5.1.

Czysta miedź charakteryzuje się bardzo wysoką plastycznością zarówno w normalnych, jak i w podwyższonych temperaturach. W temperaturach pokojowych przeróbka plastyczna miedzi powoduje wzrost jej twardości oraz wytrzymałości. Wyżarzenie takiej miedzi prowadzi do ustąpienia skutków przeróbki plastycznej i przywrócenia jej pierwotnych właściwości. Tabela 5.1 podaje niektóre właściwości mechaniczne miedzi w stanie wyżarzonym.

Miedź znalazła szerokie zastosowanie dzięki wysokiej przewodności elektrycznej i cieplnej, odporności na korozję oraz jako materiał do konstrukcji różnych urządzeń. Stosuje się ją głównie do wytwarzania przewodów elektrycznych, rur, blach oraz stopów. Stopy miedzi służą do wyrobu aparatury chemicznej, wymienników ciepła, monet, łusek do pocisków, galanterii metalowej oraz sprzętu gospodarstwa domowego.

Miedź tworzy z innymi metalami stopy podwójne Cu-Me (Me = Zn, Sn, Al, Ni, Si, Be, Mn) oraz potrójne (Cu-Zn-Ni, Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Mn), które znalazły szerokie zastosowanie do produkcji galanterii metalowej. Natomiast stopy miedzi z metalami szlachetnymi służą do wyrobu biżuterii.

Tabela 5.1

Właściwości fizyczne miedzi

Właściwość Cu	Wartość	Literatura
Liczba atomowa	29	[1–13]
Ciężar atomowy	63,546	
Gęstość (1356 K)	$7{,}94 \cdot 10^3$ kg·m^{-3}	
Gęstość (300 K)	$8{,}96 \cdot 10^3$ kg·m^{-3}	
Temperatura topienia	1356 K	
Temperatura wrzenia	2868 K	
Napięcie powierzchniowe (1356 K)	1330 mN·m^{-1}	
Lepkość (1356 K)	3,47 mPa·s	
Przewodnictwo elektryczne (293 K)	58 MS·m^{-1}	
Przewodność cieplna	394 W·m^{-1}·K^{-1}	
Współczynnik rozszerzalności cieplnej (273–373 K)	$16{,}9 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}	
Moduł sprężystości (293 K)	100–120 GPa	
Wytrzymałość na rozciąganie (293 K)	200–250 MPa	
Wydłużenie (293 K)	30–40%	
Twardość (293 K)	40–50 HB	

5.2. Wykorzystanie złomów miedzi oraz jej stopów w procesach recyklingu

Miedź jest właściwie zupełnie używana w postaci metalicznej i dlatego może być i jest prawie w całości wykorzystywana powtórnie. Recykling stopów miedzi rozpoczęto już na początku XX wieku, ze względu nie tylko na uwarunkowania ekonomiczne, ale także skalę powstających odpadów. Oprócz tego zaczęto pracować nad metodami odzysku nie tylko miedzi, ale także dodatków stopowych. Tabela 5.2 ilustruje dynamikę udziału złomu miedziowego w całkowitej konsumpcji tego metalu.

Tak się składa, że miedź jest używana do produkcji przedmiotów o długim okresie użytkowania, co sprawia, że obecnie przerabiany złom powstał z przedmiotów wyprodukowanych wiele lat temu. Ocenia się, że średni okres użytkowania samochodu osobowego wynosi 10–12 lat, kable do przesyłu energii elektrycznej oraz kable telefoniczne są używane przez 30–40 lat, przy czym okres użytkowania kabli w domach mieszk-

kalnych jest jeszcze dłuższy i wynosi 80–120 lat. Warto dodać, że ilość przetworzonego złomu w roku 1978 była równa ilości miedzi wyprodukowanej w roku 1958 ze źródeł pierwotnych. Potwierdza się jeszcze raz, że przedmioty wyprodukowane dzisiaj będą złomowane za kilkadziesiąt lat.

Tabela 5.2

Udział złomu miedzi (w tysiącach ton) w ogólnym zużyciu tego metalu w Niemczech [14]

	1958	1968	1978	1988	1998
Całkowite zużycie Cu	521,2	766,2	889,0	1067,9	1389
Ilość Cu ze złomu – Cu rafinowane	97,4	176,8	159,1	234,2	369,0
Ilość Cu ze złomu – Cu użyte bezpośrednio	90,1	157,5	109,0	270,4	264,0
Udział miedzi z recyklingu w całkowitej konsumpcji tego metalu, %	36,0	43,6	30,2	47,2	45,6

Jednakże w ostatnich latach obserwuje się bardzo duże przyspieszenie technologii w elektronice, co sprawia, że okres użytkowania takich urządzeń jak telefony komórkowe czy komputery stał się relatywnie krótki. Ilość miedzi w tego typu urządzeniach jest niewielka, ale ze względu na ogromną ich ilość, złom elektroniczny będzie poważnie ważył w ogólnym bilansie złomów miedzi. Ilość produkowanej miedzi z surowców pierwotnych oraz wtórnych podaje tabela 5.3.

Tabela 5.3

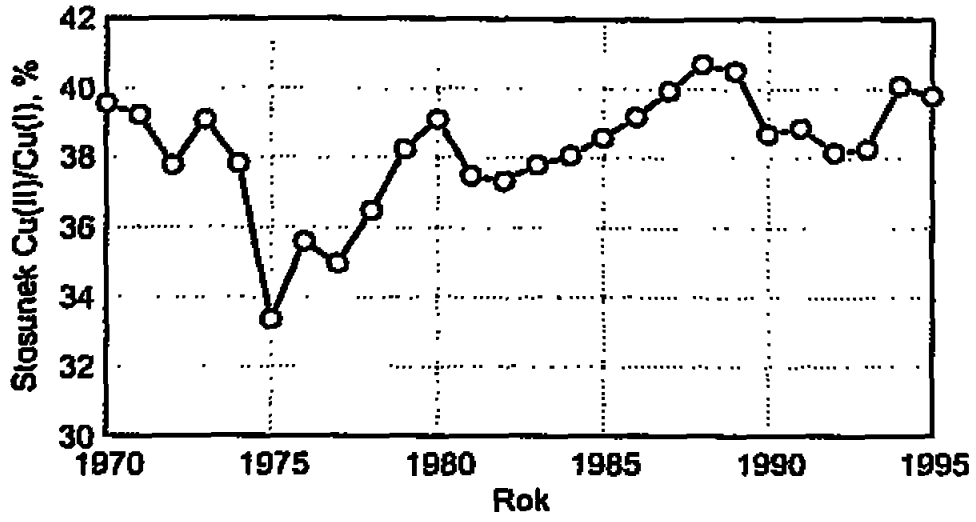
Ilości miedzi produkowanej z surowców pierwotnych i wtórnych [14] w tysiącach ton

Rok	1929	1938	1948	1958	1968	1978	1988	1995
Produkcja Cu z rud	1948	1992	2323	3450	5459	7671	8753	10034
Konsumpcja Cu	1985	2144	2783	4133	6548	9826	10660	11804
Ilość złomu (rafinacja i zużycie bezpośrednie)	224	231	465	1840	3176	3299	4628	5028
Ilość złomu do rafinacji	–	–	–	528	1085	1039	1321	1691

Ocenia się, że w roku 1987 około 37% miedzi w Europie Zachodniej pochodziło ze źródeł wtórnych. Trzeba jednak wiedzieć, że część materiałów wtórnych jest przerabiana bez odnotowywaniu tego faktu w statystyce. Dzieje się to w wyniku dwu- i wielostronnych porozumień między kooperującymi zakładami, w rezultacie czego odpady miedzionośne z jednego zakładu są przerabiane w innych. Przykładowo, złom pochodzący z elektrorafinerii (nierozpuszczone anody), który jest na powrót przetapiany na anody nie powinien być wliczany do materiałów wtórnych. Strumień materiałów

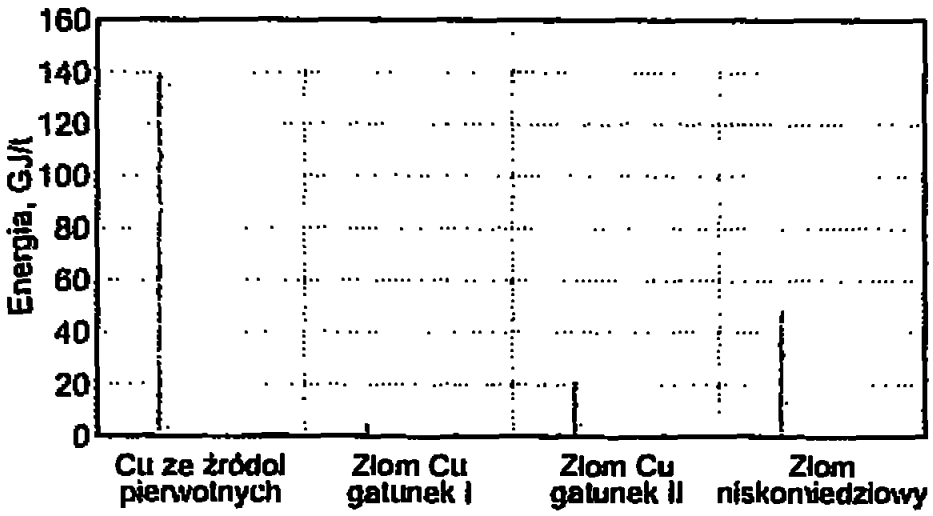
wtórnych zawierających miedź nie jest jednakowy i waha się w szerokich granicach. I tak dla przykładu grupa zakładów zrzeszonych ACEC-Union Minière z Belgii wyprodukowała w roku 1989 aż 160 000 Mg miedzi z surowców wtórnych, co stanowiło 55% ich całkowitej produkcji, ale już w następnym roku udział ten spadł do 36%.

Podobne proporcje obserwuje się we wszystkich rozwiniętych krajach Europy Zachodniej, USA i Japonii, co ilustruje rysunek 5.1.



Rys. 5.1. Zmiana stosunku ilości miedzi produkowanej z surowców wtórnych Cu(II) do ilości miedzi produkowanej z surowców pierwotnych Cu(I)

Recykling miedzi i jej stopów nie tylko spowolnia wyczerpywanie się źródeł pierwotnych tego metalu, ale także pozwala na znaczące oszczędności energii potrzebnej do uzyskania 1 Mg Cu, co ilustruje rysunek 5.2.



Rys. 5.2. Porównanie ilości energii potrzebnej do otrzymania 1 Mg Cu ze źródeł pierwotnych i surowców wtórnych o różnych zawartościach miedzi [14]

Nie bez znaczenia jest to, że produkcji miedzi ze złomów praktycznie nie towarzyszy generowanie produktów uciążliwych dla środowiska (żużle, kwas siarkowy). Te powody decydują o rosnącym udziale recyklingu miedzi w ogólnym bilansie tego metalu, który jednakże podlega znacznym wahaniom.

5.3. Segregacja złomu miedzi, jej stopów oraz innych materiałów miedzionośnych

Wtórne materiały miedzionośne można z grubsza podzielić na dwie kategorie – złomy miedzi i stopów miedzi i odpady produkcyjne. Odpady produkcyjne to materiały powstające przy produkcji różnych przedmiotów wykonanych z miedzi lub stopów miedzi. Te odpady są zawracane, czyli nie wchodzą na rynek i mogą być wykorzystane przez kilku wytwórców. Złomy miedzionośne pochodzą ze zużytych lub przestarzałych produktów, które zostały wyrzucone (złom poamortyzacyjny). Ten złom jest surowcem dla około 1/5 światowej produkcji miedzi. Produkcja wyrobów ze złomów wymaga również wykonania wielu zabiegów technologicznych, których złożoność zależy od rodzaju przerabianego materiału miedzionośnego.

Miedź jest zawarta również w pyłach, żużlach, szlamach, zużytych katalizatorach, itp. Większość miedzi zawarta w tego rodzaju odpadach nic jest w postaci metalicznej, dlatego te materiały muszą być topione w atmosferze redukcyjnej. Te odpady są źródłem tylko kilku procent miedzi otrzymywanej z materiałów wtórnych. Oprócz tego rozróżniamy złom miedzi oraz złomy stopów miedzi. Ze złomu stopów miedzi staramy się produkować takie same lub podobne stopy i w ten sposób zachowujemy wartość miedzi oraz innych składników stopów, jak np. cynku.

Pierwszym etapem w recyklingu miedzi jest fizyczna izolacja miedzi i jej stopów od innych materiałów oraz segregacja miedzi i jej stopów. To zadanie jest bardzo łatwe w przypadku odpadów produkcyjnych, natomiast w przypadku złomów ich przerób wymaga szeregu zabiegów. W tym celu używa się segregacji wizualnej, magnetycznej, separacji w cieczach ciężkich i za pomocą prądów wirowych. Złom musi być czasem rozebrany na części – złom samochodowy lub pocięty na małe odcinki – emaliowane druty lub kable, aby segregacja była możliwa. Segregacja fizyczna złomu rozpoczyna się od zbieraczy złomu, przez punkty skupu, a kończy się w zakładzie przetwórczym.

5.4. Przerób wysokogatunkowych złomów miedzi oraz stopów

Złom najbardziej czysty jest bezpośrednio przetapiany i bez rafinacji jest stosowany do wykonywania elementów mających zastosowanie w konstrukcji różnych urządzeń. Rzadziej z takiej miedzi wyrabia się elementy przewodzące prąd elektryczny.

Jeśli źródło pochodzenia złomu i jego skład są pewne, to wówczas może on być topiony w piecu szybowym Asarco, a otrzymana miedź lub stop są odlewane we wlewki z przeznaczeniem do przeróbki plastycznej.

Druty i kable miedziane stanowią znaczny udział w złomach miedzianych. Tego rodzaju złom topi się i rafinuje ogniowo i odlewa w kęsy / slaby do przeróbki plastycznej. Przed topieniem takiego złomu musimy usunąć osłonki plastykowe z przewodów. Dawniej osłony plastykowe usuwano przez ich spalanie, ale ten sposób jest nielegalny i powinno się je usuwać mechanicznie. W tym celu kable i druty tnie się na odcinki o długości 0,1–1 cm, co powoduje, że plastykowe koszulki są oddzielane od metalu. Następnie oddziela się plastyk od metalu za pomocą separatora powietrznego. Plastyk, który posiada niską gęstość jest porywany ze specjalnego ekranu przez sprężone powietrze, podczas gdy ciężka miedź spada przez otwory znajdujące się w tym ekranie. Frakcja pośrednia, którą tworzą druty stalowe i miedziane, jest następnie przepuszczana przez rozdrabniacz celem uzyskania jeszcze drobniejszych fragmentów złomu, co umożliwia bardziej kompletną separację. Druty stalowe ze złomu są usuwane za pomocą separatora magnetycznego. Aluminium jest usuwane ze złomu razem z frakcją plastyku ze względu na swoją niską gęstość. Kable ze starych instalacji stanowią poważne źródło odzysku miedzi. Dla przykładu, w Stanach Zjednoczonych z kabli uzyskuje się około 300 000–400 000 Mg miedzi rocznie.

Jeśli skład chemiczny złomu jest niepewny, to wówczas złom przerabia się w ten sposób, że po jego stopieniu, otrzymany metal poddawany jest rafinacji. Do topienia i rafinacji złomów miedzianych używa się zazwyczaj pieca płomiennego o pojemności 150–300 Mg. Piece są ładowane nawet przy pracujących palnikach, których płomień jest lekko utleniający (~10% więcej powietrza). Jest to niezbędne, aby spalić oleje, którymi często jest zanieczyszczony złom oraz utlenić domieszki. Większość złomu jest przed stopieniem prasowana w postaci bali o wymiarach 0,6 m × 0,6 m × 1,0 m (waga bali 0,5–1,5 Mg), które są ładowane do pieca przez okno załadowcze znajdujące się na jednym z jego boków. Kiedy ilość stopionego metalu w piecu jest wystarczająca, zaczyna się okres wdmuchiwania powietrza na powierzchnię miedzi za pomocą stalowej rury, przy czym dodaje się kamienia wapiennego jako topnika. Okres utleniania jest zakończony, jeśli zawartość tlenu w miedzi przekroczy 0,6%. Po usunięciu z powierzchni miedzi powstałego żużla następuje wyredukowanie tlenu z miedzi za pomocą gazu lub drewna pływającego po powierzchni miedzi, przy czym końcowe stężenie tlenu powinno wynosić około 200 ppm. Następnie miedź jest odlewana we wlewki lub slaby, które są przerabiane metodami przeróbki plastycznej. Jeśli z tak rafinowanej miedzi będziemy robić stopy, to odbywa się to w piecach indukcyjnych lub piecach obrotowych opalanych gazem.

Złom składający się z mosiądzów zawierających małe ilości cynku oraz z chłodnic samochodowych (90–99% Cu) topi się w piecach płomiennych, utlenia się powietrzem, dodając $CaCO_3$ jako topnika w celu usunięcia domieszek w formie żużla. Z tak rafinowanej miedzi odlewa się anody, które przesyła się do procesu elektrorafinacji.

Otrzymane w wyniku elektrorafinacji katody przeznacza się do wytwarzania kabli elektrycznych.

Złomy stopów miedzi, np. mosiądzów, są przerabiany na stopy o podobnym składzie. Skład chemiczny takich stopów może zostać skorygowany przez dodanie bardzo czystego złomu, miedzi katodowej, rafinowanych wlewków lub cynku. Należy pamiętać, że w takim wypadku użyte złomy nie mogą zawierać zanieczyszczeń żelazem, ponieważ po stopieniu nie ma możliwości jego selektywnego utlenienia w obecności cynku. Złom jest topiony w piecach indukcyjnych, obrotowych lub piecach trzonowych, w których utrzymuje się lekko redukcyjną atmosferę, a otrzymany metal odlewa się w slaby, które przerabia się w odlewniach. Inne stopy, jak np. brązy, przerabia się w podobny sposób. Podstawowym czynnikiem przeróbki złomów jest ich fizyczna separacja według poszczególnych kategorii zgodnych z ich składem chemicznym. To pozwala na powtórne i tanie wykonanie stopów zgodnie z wymaganiami norm. Unia Europejska dąży do standaryzacji gatunków złomu i tak dla przykładu najwyższy gatunek złomu nowego S-Cu-1 musi zawierać minimum 99,9% Cu oraz śladowe ilości fosforu. Skład chemiczny takiego złomu podaje tabela 5.4.

Tabela 5.4

Skład chemiczny złomu S-Cu-1 [14]

Symbol	Skład chemiczny, % mas.					
	Składnik	Cu(*)	Bi	Pb	P	Inne
S-Cu-1	min.	99,90	–	–	–	–
	max.	–	0,0005	0,005	0,001	0,002

(*) W tym srebro do zawartości 0,015% Ag

W skład takiego złomu wchodzą odpady miedzi elektrolitycznej z produkcji kabli oraz odpady z procesu wyciskania. Odpady z produkcji kabli powinny mieć minimalną długość 30 cm, a średnicę nie mniejszą niż 0,2 mm. Powierzchnia złomu musi być błyszcząca, czysta, wolna od wszelkich zanieczyszczeń w tym także wilgoci.
Natomiast dla złomów S-Cu-7 proponuje się obniżyć zawartość miedzi do 99,5%; dopuszcza się, aby złom zawierał obce materiały (plastyk, inne metale). Skład złomu podaje tabela 5.5.

Tabela 5.5

Skład chemiczny złomu oznaczonego symbolem S-Cu-7 [14]

Symbol	Skład chemiczny, % mas.										
	Składnik	Cu	Al	As	Fe	Ni	P	Pb	Sn	Zn	Inne
S-Cu-7	min.	99,5(*)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	max.	–	0.05	0,005	0,05	0,02	0,06	0.1	0,06	0,05	do 0,002

(*) W tym srebro do zawartości 0,015%

Złom tego typu składa się z: zużytych rur, wycinków z blachy miedzianej, zużytych urządzeń wykonanych z miedzi, spalonych przewodów elektrycznych o średnicy większej niż 0,5 mm, kawałków blachy miedzianej o grubości większej niż 0,2 mm. Złom może zawierać materiały niemetaliczne, ale powinien być wolny od wilgoci.

5.5. Analiza chemiczna złomów

Złom musi być analizowany z dwóch zasadniczych powodów:

- sprawdzenie, czy zanieczyszczony złom nie został pomieszany ze złomem czystym, ponieważ różne są drogi przerobu tych złomów;
- sprawdzenie czy cena złomu jest adekwatna do zawartej w nim miedzi oraz cennych domieszek.

Nowy złom z reguły nie podlega analizie chemicznej, ponieważ wzrokowa ocena jest w zasadzie wystarczająca. Natomiast stary złom może być analizowany, przy czym pobranie reprezentatywnej próbki z takiego złomu jest problemem niezwykle trudnym. Wybrane losowo kawałki złomu są topione w piecu indukcyjnym, a następnie analizowane na zawartość poszczególnych składników. Złom metali szlachetnych wymaga szczególnej staranności w tym względzie ze względu na swoją cenę.

5.6. Recykling miedzi w Europie

Miedź w Europie jest w bardzo dużym stopniu produkowana ze źródeł wtórnych. Surowcami do produkcji miedzi są materiały tlenkowe, takie jak: żużle, popioły, szlamy i zgary. Odpady mosiądzów i brązów stanowią największą pozycję w recyklingu miedzi. Ta część złomów jest zawsze powtórnie zużywana zarówno do produkcji miedzi elektrolitycznej, jak i stopów, ale naprawdę to w recyklingu miedzi najciekawszymi surowcami są złomy o niskiej zawartości miedzi, na które składają się części zużytych urządzeń stosowanych w gospodarstwach domowych, zawierające znaczne ilości cyny i innych poza miedzią metali.

W Europie pracuje osiem dużych zakładów przetwórczych, które bazują na materiałach wtórnych. Większość z nich przerabia wsad w piecach szybowych, konwertorach, piecach rafinacyjnych oraz wannach elektrolitycznych. Największa huta produkująca miedź wyłącznie z surowców wtórnych znajduje się w Lünen (Niemcy) i produkuje około 200 000 Mg miedzi elektrolitycznej. Huta w Lünen przerabia złomy miedzi, stosując technologię pod nazwą Kayser Recycling System, która wykorzystuje piec typu Isasmelt, przy czym pierwszym etapem jest topienie złomu w atmosferze utleniającej, co sprawia, że wiele metali przechodzi do żużla.

$$Pb + 0{,}5O_2 = (PbO)_{żużel} \tag{5.1}$$

$$Sn + O_2 = (SnO_2)_{żużel} \tag{5.2}$$

$$Zn + 0{,}5O_2 = (ZnO)_{żużel} \tag{5.3}$$

.....

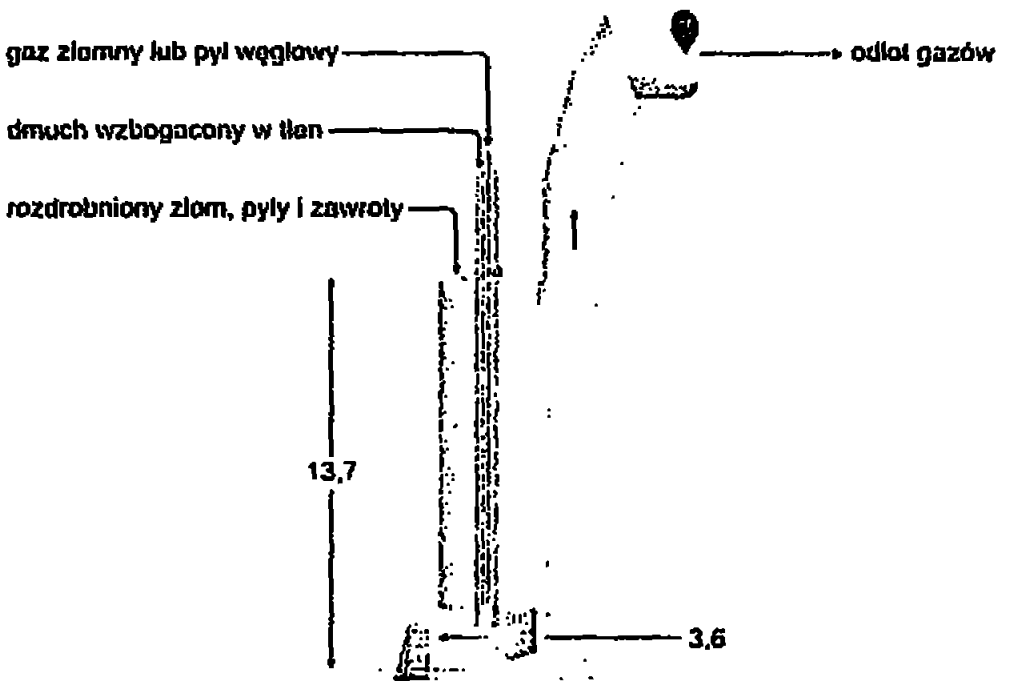
Po stopieniu złomu następuje częściowa redukcja z żużla niektórych metali za pomocą specjalnie spreparowanego złomu żelaznego.

$$(Cu_2O)_{żużel} + Fe = (FeO)_{żużel} + 2Cu \tag{5.4}$$

$$(SnO_2)_{żużel} + 2Fe = 2(FeO)_{żużel} + [Sn]_{Cu} \tag{5.5}$$

.....

Powstający tlenek żelaza przechodzi do żużla, przy czym proces redukcji jest prowadzony w ten sposób, aby stężenia w nim ołowiu, kadmu i chromu nie przekraczały dopuszczalnych poziomów. W ten sposób utworzony żużel nie jest podatny na działanie wód gruntowych i w związku z tym może być używany do budowy dróg. Priorytetem tej technologii jest otrzymanie nie tylko miedzi, ale także żużla spełniającego wymagania przepisów o ochronie środowiska, a przede wszystkim wymagania dotyczące małej ługowalności metali ciężkich (Pb, Cd, Cr, ...). Po usunięciu żużla następuje proces konwertorowania otrzymanego metalu, którego celem jest usunięcie części domieszek i otrzymania miedzi, z której po dalszej rafinacji w piecu anodowym można będzie odlać anody, odpowiednie do procesu elektrorafinacji. Żużle z procesu konwertorowania i pieców anodowych są zawracane do procesu. Rysunek 5.3 ilustruje schematycznie piec typu Isasmelt.



Rys. 5.3. Schemat pieca Isasmelt

Większość energii potrzebnej do topienia wsadu pochodzi z utleniania rozdrobnionego złomu żelaznego oraz spalania pyłu węglowego lub gazu podawanego przez lancę. Reaktor typu Isasmelt jest pionowym walczakiem o wysokości ok. 13,7 m i średnicy 3,6 m. Wyłożenie walczaka stanowią kształtki chromitowo-magnezjowe oraz kesony miedziane chłodzone wodą. Kesony są rozmieszczone pomiędzy obudową reaktora a warstwą ceramiczną w dolnej części reaktora. Wsadem do pieca jest rozdrobniony złom miedzi w tym złom elektroniczny. Oprócz tego wsadem są różnego typu materiały zawierające miedź, cynę, ołów, nikiel i cynk w małych ilościach, takie jak:

- zgary, żużle, pyły,
- złom powstający w procesach produkcyjnych,
- szlamy powstające przy produkcji drutów,
- szlamy i keki filtracyjne powstające podczas chemicznych lub fizycznych procesów uszlachetniania powierzchni metali,
- tlenki metali.

Reaktor Isasmelt posiada dwa otwory spustowe, przy czym jeden z nich służy do spustu żużla i miedzi, a drugi jest otworem zapasowym. Miedź i żużel są transportowane do pieca elektrycznego, gdzie następuje proces separacji metalu i żużla. Gazy technologiczne opuszczają reaktor i przechodzą przez specjalny blok chłodzony natryskowo wodą, co zmniejsza ilość porywanych cząsteczek żużla. Sklepienie reaktora jest wykonane z paneli stalowych chłodzonych wodą. Powietrze wzbogacone w tlen (21–50% O_2) podawane jest przez rurę zewnętrzną lancy, która jest zanurzona w żużlu, natomiast przez rurę wewnętrzną dostarczany jest gaz ziemny lub pył węglowy. Lanca typu „Sirosmelt" jest kluczowym elementem reaktora Isasmelt. Lanca jest wykonana ze stali nierdzewnej, przy czym zewnętrzna rura lancy ma średnicę ~0,5 m. Zewnętrzna rura lancy jest zanurzona w żużlu na głębokość około 1/3 m. Przy końcu rury zewnętrznej lancy znajdują się łopatki, które zawirowują dmuch, dzięki czemu lanca jest intensywnie chłodzona, co sprawia, że na jej powierzchni zestala się żużel, chroniąc ją przed korozją. Wewnętrzna rura lancy kończy się w odległości 1 m nad poziomem żużla. Zużycie lancy wynosi około 1 m/8–9 dni, po czym jest ona wymieniana. Stara lanca jest usuwana z pieca i po oczyszczeniu dopasowany jest do niej następny kawałek rury zewnętrznej. Dodatek cezu do stali nierdzewnej wydłuża okres pracy lancy. Użycie lancy pionowej zamiast dysz pozwala na oszczędności w zużyciu wymurówki, która ulega bardzo szybkiej korozji w najbliższym otoczeniu dysz. Wykorzystanie tlenu zawartego w dmuchu i podawanego przez lancę jest bardzo wysokie i wynosi około 97%.

Wysokość warstwy metalu i żużla w piecu wynosi około 2 m, przy czym top spuszcza się do pieca elektrycznego co 0,5 godziny, a spust trwa 10 minut. Temperatura topu jest utrzymywana na poziomie 1200 °C dzięki regulacji ilości spalanego gazu lub pyłu węglowego.

Równie wysoki udział materiałów wtórnych w produkcji miedzi charakteryzuje przemysł miedziowy Japonii i Stanów Zjednoczonych. Tabela 5.6 pokazuje produkcję miedzi w Europie na tle USA i Japonii.

Tabela 5.6

Porównanie struktury produkcji miedzi w Unii Europejskiej, USA i Japonii [14]

	Materiał	EU	USA	Japonia
1	Zużycie Cu katodowej, Mg	3 639 000	2 528 000	1 414 000
2	Złom Cu – użyty bezpośrednio, Mg	863 000	983 000	643 000
3	Całkowite zużycie Cu, Mg (1+2)	4 502 000	3 511 000	2 057 000
4	Produkcja Cu ze źródeł pierwotnych, Mg	1 290 000	2 050 000	1 040 000
5	Produkcja Cu ze źródeł wtórnych, Mg	792 000	1 674 000	850 000
4	Sumaryczna produkcja Cu katodowej, Mg (4 + 5)	2 082 000	3 724 000	1 890 000

Jeśli porównamy produkcję miedzi w Unii Europejskiej i w Stanach Zjednoczonych, to Unia Europejska zużywa łącznie 4 502 000 Mg Cu, ale jej produkcja wynosi tylko 2 082 000 Mg Cu. Oznacza to, że kraje UE importują aż 2 452 000 Mg Cu rocznie. Tymczasem USA produkują 3 724 000 Mg Cu, a zużywają 3 511 000 Mg Cu, czyli USA eksportują 213 000 Mg Cu w skali rocznej.

5.7. Recykling miedzi w Japonii

W Japonii pracuje sześć hut miedzi, które wykorzystując różne technologie produkują 1 200 000 Mg miedzi, co stanowi około 12% światowej produkcji tego metalu. Dodatkowo Japonia importuje około 400 000 Mg miedzi, co oznacza, że rocznie na rynek japoński jest wprowadzane około 1 600 000 Mg Cu. Natomiast statystyki podają, że Japonia zużywa około 3 000 000 Mg miedzi rocznie [15], co oznacza, że prawie połowa zużywanej miedzi pochodzi z recyklingu. Jeśli porównamy powyższe dane z wartościami podanymi w tabeli 5.6, to widać, że któreś ze źródeł podaje nieprawdziwe dane.

W Japonii poszukuje się nowych technologii odzysku miedzi z surowców wtórnych. Materiały, które podlegają recyklingowi, to szlamy, popioły, żużle oraz odpady komunalne. Jak wiadomo wiele procesów w metalurgii miedzi ze źródeł pierwotnych zachodzi autogenicznie lub prawie autogeniczne, czego nie można powiedzieć o procesach recyklingu, które mogą przebiegać tylko pod warunkiem dostarczenia odpowiedniej ilości energii. Odpady zawierające niskie zawartości metali powinny być szrotowane, a następnie poddane segregacji. Materiały te mogą być przerabiane za pomocą metod hydrometalurgicznych lub pirometalurgicznych.

Obok odzyskiwanej miedzi powstają w tych procesach pyły, które są surowcem do otrzymywania cynku oraz metali rzadkich. Jeśli otrzymywanych pyłów nie można użyć jako surowca do otrzymywania metali i musimy je składować, to powinny być doprowadzone do takiej postaci (np. topione z żużlem), aby nie zagrażały środowisku.

Problemem jest dla przykładu zagospodarowanie pyłów powstających podczas szrotowania samochodów oraz urządzeń domowych (klimatyzatory, telewizory, pralki, lodówki). Tylko podczas szrotowaniu samochodów w Japoni powstaje milion ton pyłów, które w większości trafiały na wysypisko. Podobnie podczas szrotowania urządzeń gospodarstwa domowego powstaje około 160 000 Mg pyłów. Tabela 5.7 podaje skład takich pyłów, które w 60–70% składają się z materiałów palnych (plastyk, papier, guma, drewno).

Tabela 5.7

Skład pyłów powstających podczas szrotowania samochodów [16]

Substancje niepalne, % mas.										Substancje palne, % mas.
Fe	Ni	Mg	Al	Cu	Pb	Zn	SiO_2	Al_2O_3	CaO	–
5,6	0,03	0,9	2,7	3,0	0,3	0,5	10,3	0,7	3,6	~62

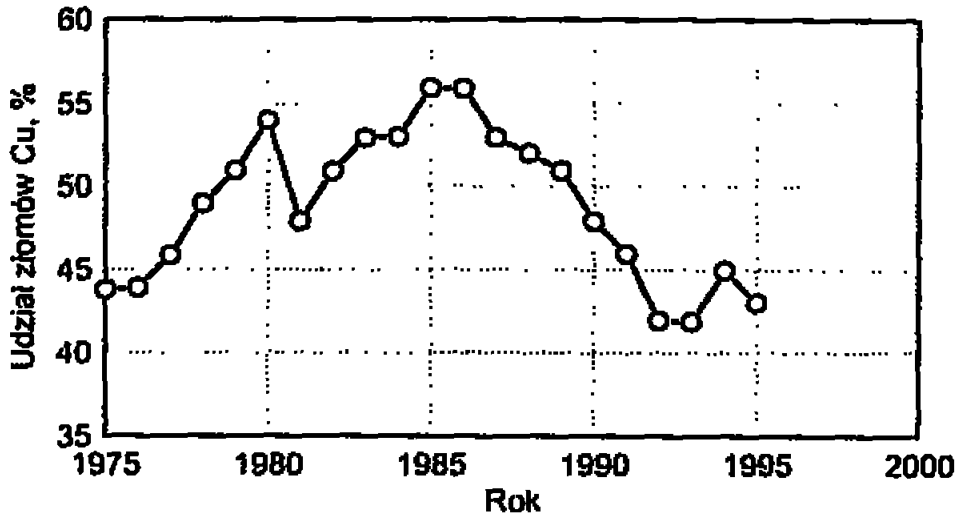
Mimo tego, że materiały palne posiadają niewielką wartość opałową wynoszącą około 19 000 kJ/kg, to przy stosunkowo dużej ilości tych pyłów pozwoliłoby na odzysk poważnych ilości ciepła. Dotychczasowa praktyka składowania tych pyłów na wysypiskach nie może być kontynuowana z uwagi na kończące się możliwości tych wysypisk i ogromnego oporu społecznego przeciwko zakładaniu nowych. Oprócz tego stare wysypiska nie są odpowiednio zabezpieczone przed skażaniem wód gruntowych, co dodatkowo utrudnia składowanie odpadów. Rozważa się stapianie tych pyłów w istniejących hutach metali nieżelaznych, przy równoczesnym odzysku miedzi, cynku i ołowiu. Niestety z uwagi na dużą zawartość mas plastycznych, a tym samym chloru należałoby usunąć go na etapie przygotowania wsadu. Prowadzone badania na instalacji pilotowej (1000 Mg/miesiąc) polegają na spalaniu części lotnych i związaniu chloru w chlorki, które można wyługować za pomocą wody. Równocześnie pyły podlegają spiekaniu, co powoduje zmniejszenie ich objętości.

5.8. Recykling miedzi w USA

Udział miedzi otrzymanej ze złomów stanowi około 50% całkowitej ilości miedzi zużywanej w tym kraju. Rysunek 5.4 ilustruje udział złomów miedzi w ogólnym bilansie zużycia tego metalu w USA. Produkcja miedzi ze źródeł pierwotnych przekracza w USA 2 000 000 Mg, natomiast ilość miedzi otrzymywana ze złomów stanowi około 50% miedzi zużywanej w tym kraju (rys. 5.4). Jednakże sytuacja na rynku złomów miedzi jest bardzo dynamiczna z uwagi na zmieniające się rozwiązania technologiczne. I tak dla przykładu do niedawna istotnymi składnikami złomów były chłodnice samochodowe i odlewane części armatury ze stopów miedzi zawierających ołów. Te dwa

rodzaje złomów będą stopniowo zanikać z uwagi na wprowadzenie chłodnic aluminiowych oraz eliminację stopów miedzi z dodatkiem ołowiu w produkcji armatury. Coraz częściej armatura jest produkowana ze stopów miedzi, w których zamiast ołowiu wprowadza się bizmut i selen.

Proporcja pomiędzy starym złomem i nowym złomem w USA wynosi 1:1 z lekką przewagą złomów nowych. Taka proporcja tłumaczy to, że większość złomów miedzi (~67%) jest zużywana bezpośrednio do wytwarzania mosiądzów, prętów, odlewów oraz wlewków.



Rys. 5.4. Udział procentowy miedzi otrzymanej ze złomów w całkowitej produkcji miedzi w USA. Użyte do obliczeń dane zostały zaczerpnięte z pracy [14]

Częściowa rezygnacja z produkcji chłodnic miedzianych / mosiężnych w samochodach będzie poważnym uszczerbkiem, jeżeli chodzi o ilość i jakość pozyskiwanego złomu miedzi. Z drugiej strony zmniejszy się nieznacznie popyt na miedź. Utrata części rynku chłodnic samochodowych przez przemysł miedziowy była wynikiem zaniedbań (brak działań na rzecz poprawienia konstrukcji chłodnic oraz wyeliminowania lutów zawierających ołów (Sn-Pb), które są przyczyną korozji). Z drugiej strony przemysł aluminiowy wykazał w tej dziedzinie dużą aktywność i stąd wynikła ta niespodziewana ekspansja aluminium. Nowe konstrukcje chłodnic samochodowych z miedzi / mosiądzu są lżejsze niż aluminiowe, co przekłada się na niższe koszty materiałowe. Równocześnie chłodnice miedziane / mosiężne charakteryzują się lepszymi parametrami eksploatacyjnymi. Natomiast luty z udziałem ołowiu zastąpiono stopami z układu Cu-Ni-Sn-P, które nie wymagają zastosowania topników. W przypadku stopów stosowanych w armaturze zmiana będzie polegać na tym, że zamiast ołowiu pojawi się arsen i selen, ale wolumen miedzi pozostanie na niezmienionym poziomie. Natomiast wciąż nie jest pewne, czy mosiądze z dodatkiem ołowiu znikną zupełnie w innych niż armatura zastosowaniach.

5.9. Rynek złomu miedzi

Złom miedzi jest przedmiotem handlu międzynarodowego, przy czym rządy niektórych państw usiłują regulować rynek tego surowca. Obecnie wyróżniamy dwa rodzaje złomu Cu, które są przedmiotem handlu:

- złom o dużej zawartości miedzi, który nadaje się do bezpośredniego zastosowania,
- złom o niskiej zawartości miedzi.

Uważa się, że rynek złomów miedzi jest przeregulowany, co bardzo utrudnia handel tym surowcem między państwami. Szczególnie krytykowane są uregulowania prawne UE takie jak: Konwencja z Bazylei, dyrektywa 84/360/ECC z 1991, która dotyczy ochrony powietrza oraz Reg. 259/93/EEC regulująca warunki transportu odpadów. Niestety złomy miedzi są na liście tej konwencji jako materiały toksyczne.

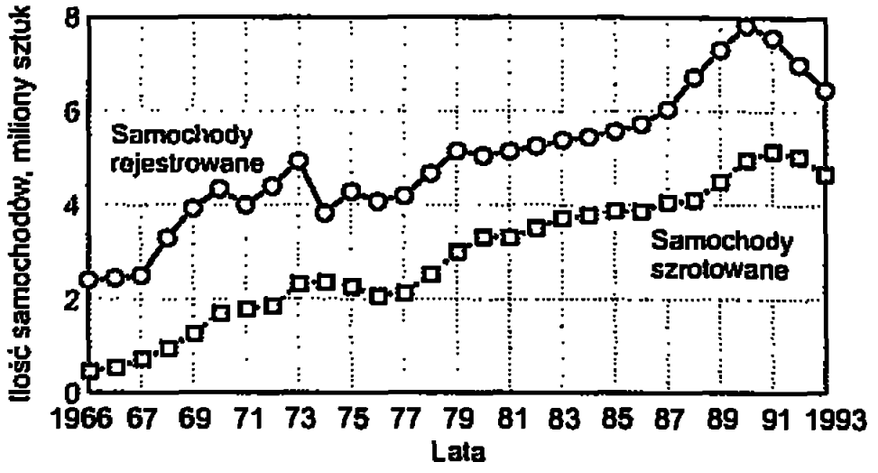
Z drugiej strony niektóre kraje, takie jak Chiny, Południowa Korea, Indie, wprowadziły bardzo wysokie cła wwozowe na czyste metale, przy równoczesnym obniżeniu lub braku takich ceł na złomy. To powoduje, że importerzy z tych krajów mogą zapłacić wyższe ceny za złom, a to sprawia, iż w ostatnich latach, kilkakrotnie wzrósł eksport złomów miedzi z Europy do tych krajów. Oczywiście ma to negatywny wpływ na utrzymanie ciągłości dostaw złomu miedzi do europejskich zakładów przetwórczych.

5.10. Złom samochodowy

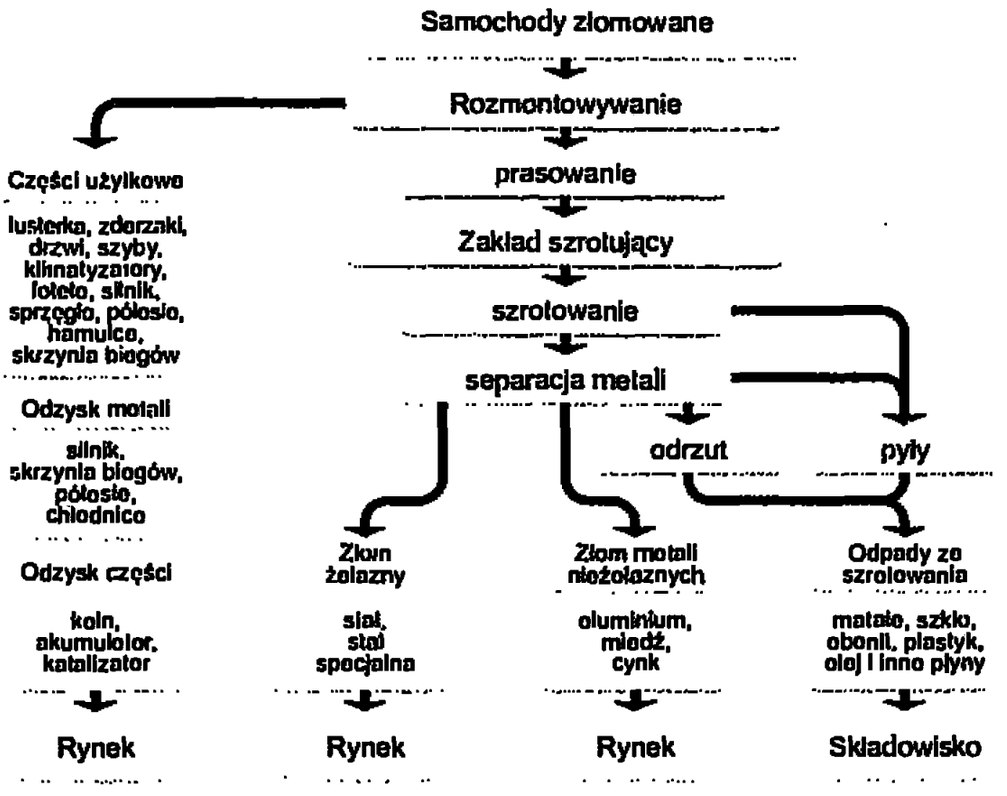
Jeden samochód zawiera od 10 do 35 kg miedzi. W wyniku recykling złomu samochodowego uzyskuje się około 20% miedzi odzyskiwanej ze starych złomów. Początkowo przerób samochodów był nastawiony prawie wyłącznie na odzysk stali. W następnych okresie zaczęto zwracać także uwagę na odzysk metali nieżelaznych celem uzyskania dodatkowych korzyści. Ponadto proces ten został także wymuszony stałym pogarszaniem się jakości produkowanej ze złomu samochodowego stali, w której systematycznie rosło stężenie miedzi, cyny i ołowiu. Przyjmujemy, że samochód jest używany średnio przez 10–12 lat, po czym jest złomowany. Rysunek 5.5 pokazuje rozwój sytuacji na rynku samochodowym w Japonii i dynamikę złomowania samochodów zużytych.

Jak łatwo zauważyć rejestruje się około siedem milionów samochodów rocznie przy ogólnej liczbie przekraczającej 63 miliony. Natomiast liczba złomowanych samochodów jest rzędu pięć milionów, co stanowi około 8% ogólnej liczby zarejestrowanych samochodów. Po wyrejestrowaniu samochodu jest on przerabiany zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 5.6.

Pierwszym etapem procesu jest demontaż użytecznych części samochodu, które przeznacza się do sprzedaży na rynku wewnętrznym lub nawet na eksport. Dzieje się tak tylko wówczas, gdy przebieg złomowanego samochodu nie przekracza 100 000 kilometrów. Inne części, które nie nadają się do sprzedaży, są również wymontowywane celem ich przerobu i odzysku metali.



Rys. 5.5. Rozwój rynku samochodowego oraz przerobu złomu samochodowego w Japonii [17]



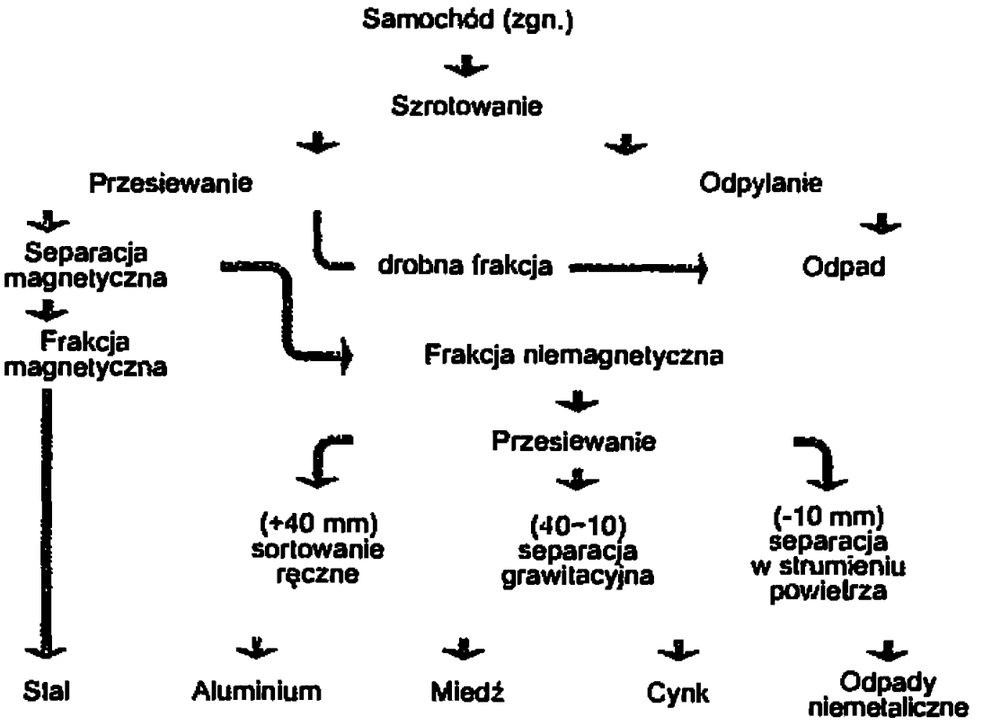
Rys. 5.6. Schemat technologii do przerobu złomu samochodowego [17]

Jeśli samochód przeznaczony do złomowania jest stosunkowo nowy i zakład przeróbczy posiada zamówienia na części zamienne, to demontaż tych części przeprowadza się ręcznie. Natomiast w innym przypadku cały samochód jest przeznaczony do recyklingu.

Demontaż samochodów ma na celu:

- odzysk części nadających się do ponownego użycia,
- odzysk części nienadających się do sprzedaży i kierowanych do odzysku metali.

Zamówione części samochodowe (np. silnik) demontuje się ręcznie, aby zapobiec uszkodzeniu. Samochody, których przebieg jest większy od 100 000 km, podlegają także demontażowi, ale odzyskane części są przeznaczone głównie do odzysku metali. Średnio waga części zdemontowanych wynosi 500 kg, co stanowi około 50% wagi całkowitej samochodu. Pozostałe 50% samochodu jest sprasowywane na prasach. Rysunek 5.7 pokazuje schemat typowego procesu odzysku metali ze złomowanych samochodów. Wybieranie ręczne większych kawałków różnego rodzaju materiałów jest w dalszym ciągu jednym z najbardziej efektywnych sposobów segregacji i jest bardzo często stosowane w praktyce. Oprócz tego wykorzystuje się bardzo szeroko metody segregacji oparte na wykorzystaniu różnic w ciężarach właściwych, jak na przykład przedmuchiwanie rozdrobnionego złomu za pomocą sprężonego powietrza, co pozwala na oddzielenie metali od plastyku. Zastosowanie prądów wirowych pozwala z kolei na rozdzielenie aluminium od szkła.



Rys. 5.7. Schemat procesu otrzymywania metali ze złomu samochodowego [17]

Jeszcze większe korzyści z recyklingu można uzyskać, jeśli dałoby się rozdzielić miedź od jej stopów. Prowadzone są próby oddzielenia miedzi i jej stopów od cynku i jego stopów na podstawie różnic w kolorach. Rysunek 5.8 pokazuje schemat takiego

procesu w skali półtechnicznej o zdolności przerobu 200 kg/h. Urządzenie to pozwala na oddzielenie miedzi i jej stopów z 85-procentowy skutecznością, natomiast skuteczność oddzielenia cynku i jego stopów jest nieco mniejsza i wynosi około 79%.

Rys. 5.8. Schemat procesu do rozdzielania miedzi i jej stopów oraz cynku i jego stopów [17]

5.11. Przerób złomu elektronicznego

Pod pojęciem „zlom elektroniczny" rozumie się materiał pochodzący ze zużytych urządzeń używanych w telekomunikacji, zużyte odbiorniki telewizyjne, radiowe, komputery, sprzęt kontrolno-pomiarowy, itp. Zlom elektroniczny zawiera około 20% Cu, 0,1% Ag; 0,05% Au, 0,005% Pd, plastyk, stal oraz tworzywa ceramiczne. Złomy elektroniczne są często stapiane w konwertorach lub innych piecach, a zawarte w nich metale szlachetne są odzyskiwane w procesie elektrorafinacji. Stopień odzysku miedzi i metali szlachetnych wynosi 97–98%. Wysokie temperatury i intensywne mieszanie kąpieli powodują, że plastyk jest spalany, a tworzywa ceramiczne przechodzą do żużli. Zazwyczaj zakłady przerabiające zlom miedzionośny używają złomu elektronicznego jako dodatku celem odzysku z niego metali szlachetnych. Złom elektroniczny może być segregowany metodami mechanicznymi lub chemicznymi, ale koszty tych procesów z reguły przewyższają uzyskiwane korzyści, dlatego najczęściej tego typu materiały przerabia się w normalnych procesach metalurgicznych.

Inną charakterystyczną cechą materiałów elektronicznych jest ich złożona budowa o charakterze kompozytu i w takim wypadku należałoby przeprowadzić segregację takiego materiału, ale jest to przeważnie niemożliwe z uwagi na skomplikowany charakter połączeń. Piroliza materiałów organicznych jest najczęściej spotykanym sposobem ich utylizacji. Doświadczenia w skali przemysłowej wykazały, że ten sposób utylizacji materiałów organicznych nie powoduje wzrostu emisji szkodliwych substancji. Jeśli

materiały organiczne zawierają halogenki, to wówczas musimy liczyć się z powstawaniem dioksyn oraz furanów (lub furfuralu $C_5H_4O_2$), które są szkodliwe dla zdrowia.

Aby ograniczyć tworzenie się tych związków należy:

- oddzielić plastyk i inne tworzywa organiczne w możliwie największym stopniu,
- dopalać gazy technologicznie w możliwie wysokich temperaturach,
- zapewnić połączenie się halogenków z materiałem pyłów.

Dobrej jakości złom elektroniczny może być bezpośrednio stapiany w piecu anodowym, a po odlaniu anod przesiany na wydział elektrorafinacji celem odzysku miedzi oraz metali szlachetnych. Nawet stopy niskomiedziowe mogą być rafinowane elektrolitycznie i także w tym przypadku można otrzymać miedź o wysokiej czystości oraz metale szlachetne skupione w szlamie anodowym [18].

Szlamy pochodzące z elektrorafinacji stanowią podstawowy surowiec do odzysku metali szlachetnych. Pierwsze stadium takiego procesu polega na wyługowaniu miedzi i niklu ze szlamu za pomocą kwasu siarkowego. W następnym etapie ługuje się złoto i platynowce. Roztwór złota i platynowców podlega selektywnej redukcji, w wyniku której otrzymuje się bardzo czyste złoto, a platynowce w formie soli. Selen i tellur są również wydzielane w osobnym procesie. Pozostałe w osadzie srebro rafinujemy do czystości 99,99%. Wyługowane szlamy są zawracane do pieca szybowego, co sprawia, że proces ma zamknięty obieg, i w ten sposób maksymalizuje się odzysk metali szlachetnych.

5.12. Przerób złomów niskomiedziowych i odpadów w piecu szybowym

Piece szybowe są stosowane do przerobu złomów niskomiedziowych, które pochodzą:

- ze złomowania samochodów,
- z powstających w procesach przemysłowych odpadów, pyłów i szlamów.
- ze złomowania urządzeń elektronicznych,
- z zużytych stalowych drutów pokrytych miedzią,
- ze złomowania silników elektrycznych, prądnic,
- z innych źródeł.

Te złomy stanowią około 10% kupowanego złomu. Złom ten musi być topiony, konwertorowany oraz poddany rafinacji ogniowej i elektrolitycznej.

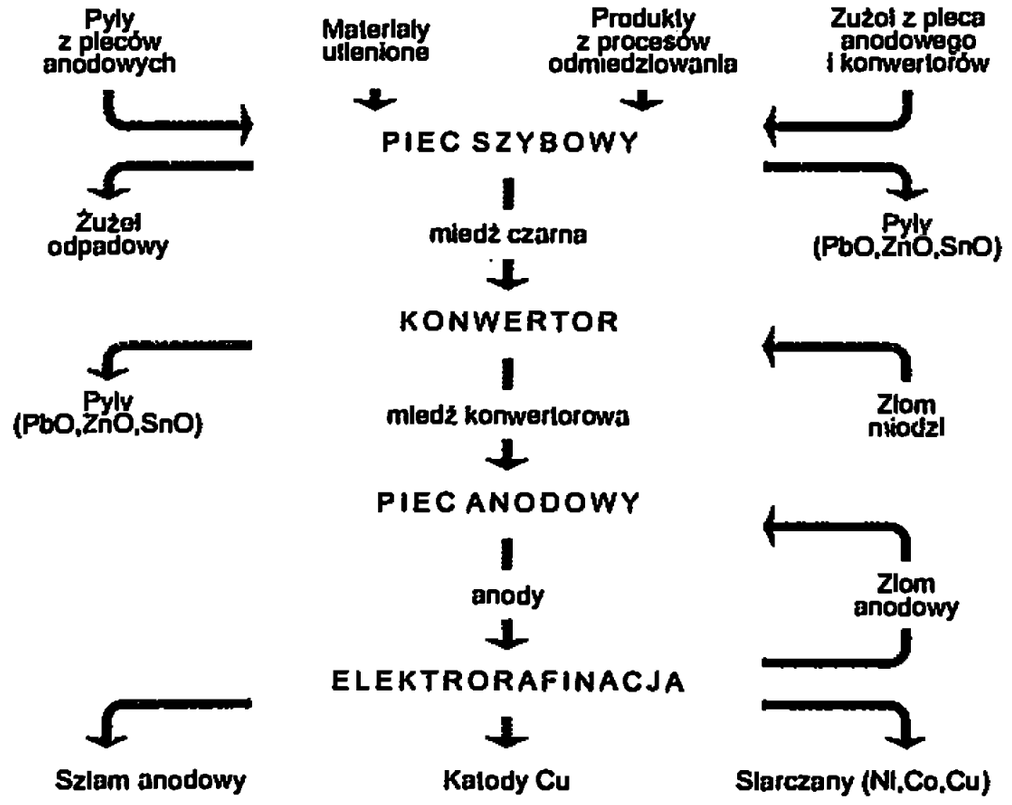
Wsadem do pieca szybowego w procesach otrzymywania miedzi z surowców wtórnych są przeważnie materiały utlenione. Przetapiane materiały charakteryzują się niską zawartością miedzi i stosunkowo dużą żelaza. Obecność żelaza obniża zużycie

energii, obniża także lepkość powstającego żużla oraz poprawia redukcyjność wsadu. Głównymi składnikami wsadu są: żużle, zgary, popioły, pyły z odpylania gazów procesowych, pyły z młynów kulowych, szlamy, złom urządzeń elektrycznych i elektronicznych, które zawierają metale szlachetne. Średnia zawartość miedzi we wsadzie wynosi około 30%, a żelaza 20%. Proces szybowy wymaga dodania odpowiednich topników (SiO_2, $CaCO_3$), przy czym część tych dodatków może zostać zastąpiona różnymi odpadami (zgary żelazne, szlamy, piasek ze zużytych form odlewniczych, pokruszone kineskopy telewizorów oraz monitorów). Przykładowo, po zgrubnym pokruszeniu kineskopów, otrzymaną stłuczkę miesza się z wilgotnym piaskiem i ładuje się do pieca szybowego. Prawie cały materiał zawarty w kineskopach przechodzi do żużla, natomiast większa część związków ołowiu jest redukowana do metalu i przechodzi do fazy metalicznej i pyłów.

Bardzo często do pieca szybowego dodajemy pyły konwertorowe, po to by powiększyć stężenie cynku w miedzi czarnej i pyłach konwertorowych. Wsad pieca szybowego jest topiony za pomocą dodanego koksu, a celem przetopu jest:

- otrzymanie fazy metalicznej „czarnej miedzi", do której prawie w całości przechodzą metale szlachetne;
- otrzymanie żużla zawierającego mniej aniżeli 1% Cu oraz możliwie najmniej innych cennych metali;
- otrzymanie pyłów o możliwie dużej zawartości ZnO i PbO.

Schemat procesu szybowego do przetopu koncentratów miedzi ilustruje rysunek 5.9. W piecu szybowym utlenione surowce są przetapiane w atmosferze redukcyjnej razem z różnego rodzaju zawrotami powstającymi na terenie zakładu, przy czym są to głównie żużle konwertorowe oraz z pieców anodowych. Zawroty stanowią największy udział we wsadzie i tylko niewielka ilość nowej miedzi wchodzi do pieca. W zależności od wsadu oprócz miedzi czarnej otrzymuje się tlenek cynku z pewną zawartością cyny. Zadaniem huty jest taki przerób surowców wtórnych, aby żużel odpadowy zawierał możliwie jak najmniej cyny i miedzi. Wielkość pieców szybowych używanych do przetopu złomów waha się w szerokich granicach, przy czym generalnie są one relatywnie małe w porównaniu z piecami stosowanymi w metalurgii miedzi z surowców pierwotnych. Dla przykładu, piec szybowy używany w hucie Brixlegg (Austria) posiada przekrój poprzeczny w rejonie dysz 3,2 m^2 [19], natomiast w hucie Krompachy (Słowacja) 1,2 m^2. Taki piec posiada mniej dysz (12) aniżeli piec do wytopu kamienia miedziowego. Wysokość szybu pieca powyżej dysz jest także mniejsza i nie przekracza 5 m. Zużycie koksu w piecu dochodzi do 10% całkowitego wsadu, przy czym dmuchem jest powietrze lub powietrze wzbogacone w tlen w ilości 6000–12 000 m^3/h. Temperatura gazów technologicznych na wysokości gardzieli jest wysoka i waha się w granicach 650–950 °C.



Rys. 5.9. Schemat huty produkującej miedź z surowców wtórnych [20]

Za piecem gazy technologiczne są dopalane celem ograniczenia w nich zawartości węgla organicznego do poziomu poniżej 200 mg/Nm^3. Gazy po dopaleniu kierowane są do kotła celem odzyskania ciepła, dzięki któremu może on produkować do 1,5 Mg pary wodnej na godzinę. Następnie gazy procesowe są schładzane do temperatury 100 °C i odpylane w odpylni workowej. Odpylnia taka posiada 2–3-krotnie większą przepustowość w stosunku do rzeczywistej ilości gazów technologicznych i zazwyczaj składa się z dwóch osobnych jednostek. Powierzchnia worków w pojedynczej odpylni wynosi około 400 m^2. Piec szybowy przerabia 50–200 Mg wsadu dziennie w wyniku czego otrzymuje się około 50 Mg miedzi czarnej, 80 Mg żużla i 6 Mg pyłów. Przybliżony skład tych produktów podaje tabela 5.8.

Tabela 5.8

Przybliżone składy chemiczne produktów pieca szybowego

Substancja	%Cu	%Ni	%Sn	% Fe	%Pb	%Zn	SiO_2	CaO	Al_2O_3
Miedź czarna	80	4	3,5	5	2	4	–	–	–
Pyły	4	0,1	1	–	12	50	–	–	–
Żużel	1	0,3	0,3	28	0,3	6	30	6	8

Żużel szybowy jest granulowany za pomocą wody i jest używany do budowy dróg, sprzedawany przemysłowi materiałów ściernych lub stosowany jako wypełniacz do betonów.

5.13. Maksymalizacja odzysku miedzi z żużli

Odzysk miedzi maksymalizuje się przez minimalizację zawartości miedzi w żużlach i pyłach.

Straty miedzi w żużlu minimalizuje się przez jego wytrzymywanie w piecu o atmosferze redukującej, ale takiej, aby nie dopuścić do wydzielenia się żelaza. W atmosferze redukującej zachodzi reakcja redukcji miedzi z żużla:

$$Cu_2O + CO = 2Cu + CO_2 \tag{5.6}$$

Alternatywna metoda odzysku miedzi z żużli polega na nasiarczaniu żużla, co prowadzi do utworzenia się kamienia miedziowego:

$$Cu_2O + FeS = Cu_2S + FeO \tag{5.7}$$

W zależności do stosunku Fe/Cu oraz S/O można uzyskać dwie (żużel-kamień) lub trzy (żużel-kamień-Cu) fazy [21]. W przypadku gdy nasiarczany żużel zawiera małe ilości krzemionki, obserwuje się znaczną wzajemną rozpuszczalność żużla i kamienia.

Obecność CaO w żużlu posiada istotny wpływ na zmniejszenie zawartości miedzi w żużlu odpadowym. Kationy Ca^{2+} zastępują kationy Cu^{+} w anionach krzemowo-tlenowych i w ten sposób zwiększają stężenie Cu_2O w żużlu, co umożliwia szybszą redukcję miedzi.

$$2\left(-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O^{-}Cu^{+}\right) + CaO = 2\left(-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O^{-}\right)Ca^{2+} + Cu_2O \tag{5.8}$$

Należy pamiętać, że zastosowanie zbyt redukującej atmosfery może prowadzić do wydzielania się stałego żelaza. Maksymalna rozpuszczalność żelaza w miedzi wynosi około 5% w temperaturze 1200 °C, dlatego każda jego nadmiarowa ilość pozostanie w piecu w stanie stałym (T_{topienia} = 1538 °C), co stwarza poważne problemy.

5.14. Konwertorowanie miedzi czarnej

Wyprodukowana czarna miedź nie nadaje się do żadnego zastosowania i dlatego musi zostać dalej uszlachetniana. Następnym etapem procesu uszlachetniania miedzi czarnej jest jej konwertorowanie. W konwertorze produkuje się miedź konwertorową, pyły i żużel zawierające cynę i cynk. Otrzymane pyły o dużej zawartości cyny wraz

z pyłami z pieca szybowego są przerabiane w specjalnym procesie na stop Pb-Sn oraz ZnO.

Proces konwertorowania miedzi czarnej został opatentowany przez Knudsena w roku 1915. Proces ten polega na częściowym utlenieniu domieszek i związaniu ich w formie żużla oraz częściowym odpędzeniu domieszek do pyłów. Mechanizm procesu utleniania domieszek składa się z dwóch etapów. W pierwszym etapie tlen zawarty w dmuchu rozpuszcza się w miedzi czarnej.

$$0{,}5O_2 = [O]_{Cu} \tag{5.9}$$

Natomiast w drugim etapie, tlen rozpuszczony w miedzi reaguje z jej domieszkami według schematu:

$$[Me]_{Cu} + q/2[O]_{Cu} = MeO_{q/2} \tag{5.10}$$

gdzie q – wartościowość niechcianej domieszki Me.

Utworzony tlenek $MeO_{q/2}$ rozpuszcza się w żużlu. Otrzymana miedź konwertorowa jest dalej przerabiana w sposób konwencjonalny, to znaczy poddawana jest rafinacji ogniowej, a następnie rafinacji elektrolitycznej. Konwertor do przerobu złomu przypomina konwertor Pierca-Smitha, ale jest znacznie mniejszy od tych, których się używa do konwertorowania kamienia miedziowego. Średnica konwertora do przeróbki miedzi czarnej rzadko przekracza 2 m, a jego długość 4 m, przy czym jego pojemność nie przekracza 20 Mg. Powietrze procesowe w ilości 4000–5000 m^3/h jest podawane do konwertora przez 10–15 dysz o średnicy 2–3 cm. Jeśli ilość ciepła wydzielana podczas utleniania domieszek jest niewystarczająca, to wówczas konwertor może być zaopatrzony w palnik zasilany olejem (2000 l oleju/h). Palnika używa się w także w przypadku, gdy wsad podawany do konwertora nie jest płynny. Gazy technologiczne są dopalane, a następnie schładzane do temperatury 180 °C. Odpylanie gazów technologicznych z konwertora zachodzi w odpylni workowej, a następnie gazy są przepuszczane przez skruber, gdzie za pomocą wodnego roztworu $Ca(OH)_2$ wiąże się SO_2, tak aby jego zawartość kształtowała się poniżej 200 mg/m^3. Wsad do konwertora może być w postaci ciekłej, stałej i mieszanej. W przypadku wsadu stałego, ciepło potrzebne do jego stopienia uzyskuje się za pomocą palnika zasilanego olejem lub w wyniku spalania koksu. Po osiągnięciu temperatury procesu następuje utlenianie domieszek miedzi, co przyczynia się do wzrostu temperatury kąpieli. Dzięki wysokiej temperaturze i przepuszczanemu przez kąpiel powietrzu następuje częściowe odparowanie lotnych domieszek miedzi. W zależności od postawionego celu, którym może być przeprowadzenie domieszek do żużla lub do pyłów, proces konwertorowania miedzi czarnej będzie przebiegał odmiennie.

Aby odpędzić cynę, należy zastosować koks, który pływa po powierzchni kąpieli, a przez dysze podawać powietrze. Utleniona cyna (SnO_2) jest redukowana do niestabil-

nego SnO, który posiada relatywnie dużą prężność. Stąd część cyny przechodzi do pyłów. Jeśli nie będzie dodawany koks, to większa część cyny przejdzie do żużla jako SnO_2. Żelazo i inne domieszki o dużym powinowactwie do tlenu zawarte w miedzi czarnej są utleniane i tworzą żużel, a te które wykazują dużą prężność par w większym stopniu przechodzą do pyłów. Tabela 5.9 ilustruje prężności par i energię swobodną utleniania różnych domieszek miedzi. Duża prężność par niechcianej domieszki jest warunkiem koniecznym do ich odpędzenia do pyłów. Natomiast im bardziej ujemna jest wartość standardowej energii swobodnej ΔG^0 dla reakcji utleniania niechcianej domieszki, tym łatwiej jest ją usunąć z miedzi i przeprowadzić do żużla lub odpędzić do pyłów, jeśli jej tlenek wykazuje dużą prężność (np. PbO, SnO).

Tabela 5.9 podaje wartości standardowej energii swobodnej dla reakcji utleniania metali – domieszek miedzi i prężności ich par oraz odpowiednich tlenków.

Tabela 5.9

Prężność par oraz energia swobodna(*) tworzenia się tlenków niektórych domieszek miedzi otrzymywanych z surowców wtórnych w temperaturze 1200 °C

Parowanie domieszek		Utlenianie domieszek	
Substancja	Ciśnienie, atm	Reakcje utleniania	ΔG^0 kJ/mol O_2
Zn	10	$4/3Au + O_2 = 2/3Au_2O_3$	+252,1
Pb	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$4Ag + O_2 = 2Ag_2O$	+118,6
Ag	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$4Cu + O_2 = 2Cu_2O$	–115,5
Al	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$2Pb + O_2 = 2PbO$	–161,6
Sn	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$2Ni + O_2 = 2NiO$	–183,5
Cu	$5,2 \cdot 10^{-6}$		
Fe	$1,0 \cdot 10^{-7}$		
Au	$1,0 \cdot 10^{-7}$		
Ni	$3,5 \cdot 10^{-8}$		
PbO	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$Sn + O_2 = SnO_2$	–265,1
SnO	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$2Fe + O_2 = 2FeO$	–335,4
ZnO	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$2Zn + O_2 = 2ZnO$	–357,7
NiO	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$4/3Al + O_2 = 2/3\ Al_2O_3$	–774,4
FeO	$3,2 \cdot 10^{-10}$		
SnO_2	$1,8 \cdot 10^{-11}$		

(*) Wartości obliczone za pomocą programu komputerowego HSC 4.1 opracowanego przez firmę Outokumpu Oy.

Zawarte w tabeli wartości wskazują, że:

- Zn będzie łatwo usuwany z miedzi przez odparowanie i utlenianie;
- Al, Fe będą utleniane i praktycznie w całości przejdą do żużla;

- Pb i Sn będą się utleniały, przy czym prężność Pb, PbO i SnO są stosunkowo duże i wobec tego będą przechodzić zarówno do pyłów jak i do żużla;
- Ni będzie utleniany i w dużej części przejdzie do żużla;
- Ag, Au nie będą się utleniały i pozostaną w miedzi, ale niewielkie ilości srebra przejdą do pyłów.

Pewna ilość tych domieszek pozostanie w miedzi po procesie konwertorowania, przy czym ta ilość zależy od wartości współczynników podziału domieszek, który jest zdefiniowany przez wyrażenie:

$$L_{Me}^{żużel/Cu} = \frac{(\%Mc)_{żużel}}{[\%Mc]_{Cu}} \tag{5.11}$$

Współczynnik podziału wynika z warunków równowagi reakcji (5.10):

$$L_{Me}^{żużel/Cu} = \frac{(n) \cdot K \cdot \gamma_{[Me]} \cdot a_{[O]}^{q/2}}{[n] \cdot \gamma_{(MeO_{q/2})}} \tag{5.12}$$

gdzie:

(n) – suma moli w 100 g żużla,
K – stała równowagi reakcji (5.10),
$\gamma_{[Me]}$ – współczynnik aktywności domieszki Me,
$a_{[O]}$ – aktywność tlenu rozpuszczonego w miedzi,
$[n]$ – suma moli w 100 g konwertorowanej miedzi,
$\gamma_{(MeO_{q/2})}$ – współczynnik aktywności tlenku domieszki ($MeO_{q/2}$) w żużlu.

Po uwzględnieniu reakcji (5.9), współczynnik podziału opisuje zależność:

$$L_{Me}^{żużel/Cu} = \frac{(n) \cdot K \cdot \gamma_{[Me]} \cdot K_{[O]}^{q/2} \cdot P_{O_2}^{q/4}}{[n] \cdot \gamma_{(MeO_{q/2})}} \tag{5.13}$$

gdzie:

$K_{[O]}$ – stała równowagi reakcji (5.9),
P_{O_2} – równowagowe ciśnienie tlenu nad konwertorowaną miedzią.

Równanie (5.13) wskazuje na to, że stężenie zanieczyszczeń w miedzi konwertorowej zależy w największym stopniu od poziomu natlenienia fazy metalicznej ($a_{[O]}$, P_{O_2}) oraz współczynników aktywności tlenków domieszek w żużlu ($\gamma_{(MeO_{q/2})}$). W praktyce przemysłowej możemy mieć pewien wpływ na wartość tych parametrów.

W początkowym okresie konwertorowania tworzy się żużel bogaty w żelazo i o małej zawartości miedzi i cyny. Ten żużel jest usuwany przed przystąpieniem do końcowego etapu konwertorowania, w którym utlenia się w znacznym stopniu cyna. W drugim etapie konwertorowania otrzymuje się żużel o małej zawartości żelaza i pod-

wyższonej zawartości cyny. Po usunięciu pierwszego żużla, do konwertora dodaje się koksu na powierzchnię metalu, po czym kontynuuje się dalsze konwertorowanie. Utleniona cyna w rejonie dysz do SnO_2 jest na powierzchni kąpieli redukowana do Sn i SnO. SnO posiada dość dużą prężność i wobec tego w znacznej części przechodzi do pyłów. Utworzony w tym okresie żużel konwertorowy charakteryzuje się relatywnie dużą zawartością SnO_2, który nie uległ redukcji oraz Cu_2O i dlatego jest zawracany do pieca szybowego. Tabela 5.10 zawiera przybliżone składy produktów procesu konwertorowania miedzi czarnej.

Tabela 5.10

Przybliżone składy produktów konwertorowania miedzi czarnej

Pierwiastek	%Cu	%Ni	%Sn	%Pb	%Zn	Fe	Ni
Miedź konwertorowa	97,0	0,3	0,3	0,3	0,000	0,001	0,001
Pyły	1,0	0,000	10,0	12,0	50,0	0,000	0,000
Żużel II okres	30	5	5	5	4	20	0,003

Żużel z konwertora jest kierowany do pieca szybowego i wszystkie zawarte w nim metale przechodzą do miedzi czarnej, która na powrót wraca do konwertora. Na tej drodze miedź i nikiel odzyskuje się w miedzi konwertorowej, natomiast Pb, Sn, Zn w pyłach. Niektóre huty lub rafinerie miedzi nie przerabiają swoich żużli, ale je sprzedają do innych zakładów. Ołów i cynę odzyskuje się z pyłów w formie metalicznej, natomiast cynk w postaci handlowego ZnO.

Cynk pochodzący z mosiądzu odparowuje, a następnie utlenia się i w postaci pyłu jest wychwytywany w odpylniach workowych. Jeśli jest on dostatecznie czysty, to jest wówczas sprzedawany. Jeśli w skład pyłów wchodzi cynk oraz znaczne ilości cyny i ołowiu, to takie pyły są przerabiane na stop Sn-Pb.

5.15. Zachowanie się domieszek miedzi

Nikiel

Nikiel jest bardzo ważnym składnikiem stopowym miedzi, który dodany w niewielkich ilościach powoduje odbarwienie miedzi oraz powiększa twardość i odporność na korozję. Nikiel pojawia się w złomie w postaci fragmentów stali nierdzewnej, których nie można odseparować od reszty za pomocą separatora magnetycznego. Średnia zawartość niklu w złomie miedzianym wynosi około 0,5%. Nikiel wykazuje duże powinowactwo do tlenu i dlatego przechodzi do żużli w formie tlenku (NiO). Stąd w znacznym stopniu jest on zawracany z żużlami konwertorowymi i anodowymi do

pieca szybowego. Jedynym procesem, w którym nikiel jest wyprowadzany z obiegu materiałowego huty jest elektrorafinacja miedzi. Z tego względu nikiel przechodzi prawie dwukrotnie przez konwertor i 1,5 raza przez piec anodowy. Straty niklu w żużlu szybowym są małe i w przybliżeniu wynoszą około 0,5% wejściowej ilości niklu.

Antymon

Antymon jest pierwiastkiem, który podąża za miedzią z tego względu, że tworzy z nią roztwory wykazujące duże ujemne odstępstwo od prawa Raoulta ($\gamma_{Sb} << 1$). Jest domieszką niepożądaną, której stężenie w miedzi elektrolitycznej musi być utrzymywane na poziomie mniejszym od 2 ppm. Tylko małe ilości antymonu są dodawane do tzw. czerwonego mosiądzu. W omawianym procesie mała część antymonu przechodzi do pyłów, a zdecydowana większość tego pierwiastka cyrkuluje wraz z zawracanym żużlem. W procesie pirometalurgicznym antymon zachowuje się podobnie jak nikiel. Podczas procesu elektrorafinacji 90% antymonu wchodzi w skład szlamu anodowego.

Arsen

Arsen jest równie trudno usunąć z miedzi na drodze pirometalurgicznej jak antymon (dla roztworów Cu-As, $\gamma_{As} << 1$), niemniej ze względu na swoją wysoką prężność w większym stopniu przechodzi do pyłów. Zawartość arsenu w miedzi z przetopu złomów jest minimalna i pojawia się tylko w przypadku przerobu żużli, pyłów i zgarów z procesów otrzymywania miedzi z surowców pierwotnych. W piecu szybowym, do którego trafiają zawroty z różnych agregatów huty, około 90% metali zawartych we wsadzie przechodzi do miedzi czarnej, natomiast około 10% do pyłów. Arsen przechodzi do miedzi czarnej w około 80%, natomiast pozostałość to znaczy 20% znajduje się w pyłach i żużlu odpadowym. W konwertorze do pyłów przechodzi w około 25% wprowadzonego arsenu, ale są one zawracane do pieca szybowego Żużel z pieców anodowych jest także zawracany do pieca szybowego i jest odpowiedzialny za wprowadzenie do niego około 10% arsenu. Natomiast podczas elektrolizy 15% As przechodzi do szlamu anodowego i wraz z nim jest wyprowadzone z obiegu. Arsen jest wielokrotnie zawracany do obiegu materiałowego zanim go opuści; i tak w przypadku pieców anodowych arsen przechodzi przez nie prawie sześciokrotnie, a przez piec szybowy pięciokrotnie.

Cynk

Cynk jest najbardziej popularną domieszką miedzi, z którą spotykamy się przy przerobie jej złomów. Pochodzi on z dużej ilości stopów z udziałem miedzi i cynku (mosiądze), które stosuje się do wyrobu wielu przedmiotów codziennego użytku. Oprócz tego znaczne ilości cynku są wprowadzane w zgarach i żużlach. Cynk jest redukowany w piecu szybowym i dzięki dużej prężności jego par w bardzo dużym stopniu przechodzi do pyłów. Szczególnie intensywnie jest odpędzany cynk w górnej części pieca szybowego. Z tego względu zużycie koksu w takim piecu jest około 1,5 raza większe aniżeli przy przetopie innych wsadów. Pyły zawierające tlenek cynku są od-

dzielane od gazów w odpylniach workowych. Na tej drodze separuje się 40–50% całkowitej ilości cynku we wsadzie. Pozostała ilość cynku w jednej trzeciej przechodzi do miedzi czarnej, a w dwóch trzecich do żużla. Cynk, który jest wprowadzany do konwertora z miedzią czarną lub złomami jest w 70% odpędzany do pyłów na skutek redukcji ZnO koksikiem, który pływa po powierzchni roztopionego metalu. Pozostała część cynku przechodzi do żużla, który jest zawracany do pieca szybowego. Miedź konwertorowa prawie nic zawiera cynku. W piecu anodowym wprowadzany cynk jest w dwóch trzecich ożużlowany, a pozostała jedna trzecia przechodzi do pyłów. Pyły cynkowe z pieca szybowego, w których zawartość cyny jest mała, są produktem handlowym o stosunkowo wysokiej cenie.

Ołów

Ołów jest dodatkiem o znacznym stężeniu w miedzi otrzymywanej ze złomów, mimo tego że jest rzadko stosowany jako metal stopowy. Brązy ołowiowe są używane na łożyska ślizgowe. Natomiast większość ołowiu w przetwórstwie miedzi wtórnej pochodzi z przetopu zgarów i żużli. Oprócz tego ołów pochodzi z lutów oraz otulin kabli. Ołów dodaje się również do mosiądzów celem poprawy ich skrawalności. Ołów jest redukowany w piecu szybowym wraz z miedzią, ale dzięki dużej prężności par przechodzi do pyłów w znacznym stopniu. Większość ołowiu (około 65%) przechodzi do miedzi czarnej. W konwertorze ten ołów jest odpędzany do pyłów w 60%, natomiast do żużla przechodzi około 20%. Żużel z konwertora jest zawracany do pieca szybowego. W piecu anodowym następuje dalsze wyprowadzanie ołowiu z miedzi, przy czym około 60% Pb przechodzi do żużla, 35% Pb pozostaje w miedzi, a 5% przechodzi do pyłów.

Cyna

Cyna jest szczególnie cenną domieszką, którą należy odzyskać w możliwie jak największym stopniu. Cyna obok cynku jest jednym z ważniejszych składników stopów miedzi, a zwłaszcza brązów i czerwonych mosiądzów. Oprócz tego cyna znajduje się w przetapianych zgarach, żużlach oraz złomie elektronicznym. Cyna łatwo się redukuje w piecu szybowym i przechodzi do miedzi czarnej. Niestety aż 11–14% cyny przechodzi do żużla, a tylko 5% do pyłów. Podczas konwertorowania miedzi czarnej około 30% cyny przechodzi do pyłów. To oznacza, że Sn trzykrotnie musi przejść przez konwertor, zanim zostanie wyprowadzona z obiegu miedzi. Z miedzią konwertorową do pieca anodowego przechodzi około 14% cyny, a reszta zawarta w żużlu zawraca do pieca szybowego. W piecu anodowym prawie cała cyna jest utleniana i przechodzi do żużla, który zawracany jest do pieca szybowego. Prężność par cyny jest mała, ale może ona przechodzić do fazy gazowej w atmosferze utleniającej, ponieważ tworzący się SnO, jest związkiem lotnym. Cyna jest wielokrotnie zawracana do obiegu, stąd straty tego metalu są duże, a kolejne operacje bardzo kosztowne. Jest to jeden z powodów, dla których zakłady przetwórcze złomów miedzi unikają angażowania się w odzysk tego metalu mimo jego bardzo atrakcyjnej ceny.

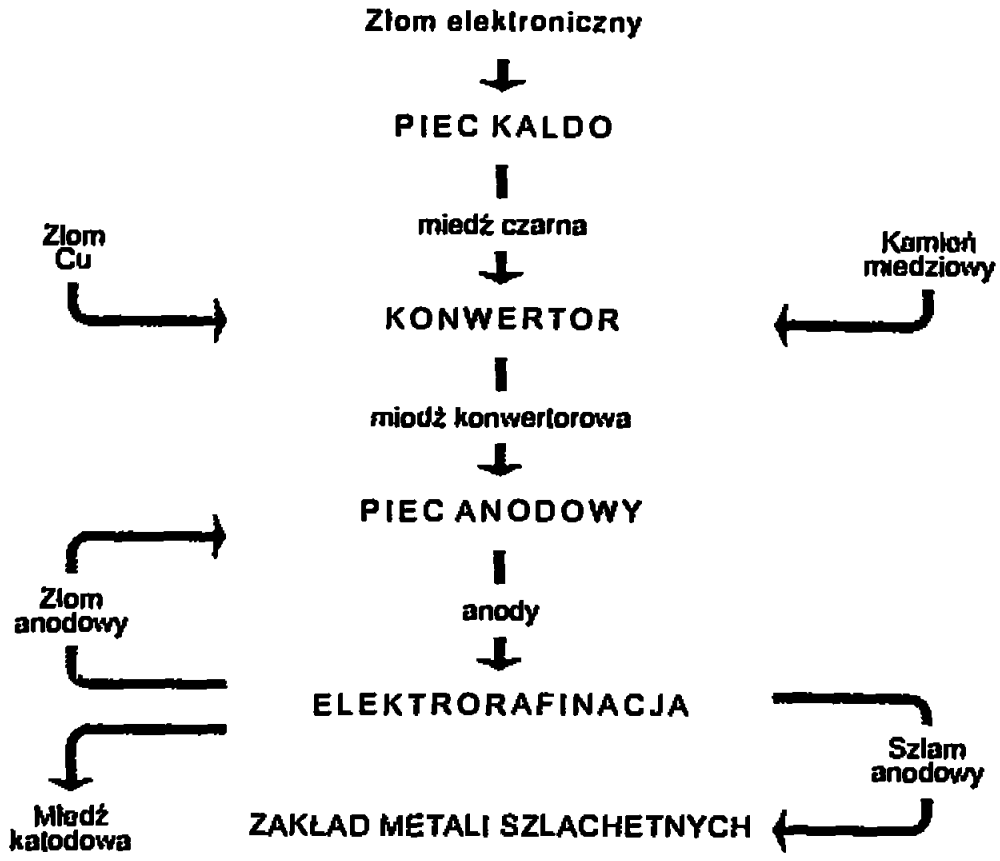
5.16. Zastosowanie konwertora Kaldo do przerobu złomu miedziowego

Alternatywna technologia przerobu złomu miedzionośnego polega na jego przetapianiu w konwertorze obrotowym z górnym dmuchem. Proces rozpoczyna się od załadunku złomu niskomiedziowego z krzemionką i koksem, a następnie topienie odbywa się za pomocą palnika położonego tuż nad wsadem. Topieniu wsadu towarzyszy obracanie konwertora, co ułatwia transport ciepła do wsadu. Następnie ustala się taki stosunek O_2/paliwo, aby uzyskać odpowiednie warunki utleniające, po czym powstały żużel zostaje usunięty, a miedź czarna jest konwertorowana przez zmianę stosunku tlen–paliwo na jeszcze bardziej utleniający.

Zakład przetwórczy materiałów wtórnych w Rönnskär (Szwecja) składa się z pieca Kaldo, urządzenia załadowczego złomu i skrubera z dyszą Venturi do oczyszczania gazów technologicznych. Piec Kaldo jest konwertorem obrotowym z górnym dmuchem TBRC (Top Blowing Rotary Converter) o pojemności 11 m^3. Konwertor obraca się wokół osi odchylonej od pionu o 28° i jest ogrzewany za pomocą palnika olejowego zasilanego tlenem. Złom, który obecnie jest przerabiany w tym piecu, to złom elektroniczny, który ładowany jest do pieca za pomocą urządzenia załadowczego posiadającego również rejestrację wagi wsadu. W taki sam sposób podawane są również topniki. Piec wraz z urządzeniem załadowczym jest otoczony osłoną zewnętrzną, która zapobiega przedostawaniu się gazów technologicznych na halę. Przestrzeń objęta osłoną jest wentylowana. Po opróżnieniu urządzenia załadowczego, wsad jest ogrzewany do czasu, gdy nastąpi całkowite spalenie plastyku, po czym dodaje się następną porcję wsadu. Operacje te powtarza się do całkowitego zapełnienia pieca i wówczas rozpoczyna się zasadnicze topienie złomu. Produktami procesu jest żużel odpadowy oraz miedź czarna. Miedź czarna jest przewożona w kadziach do konwertorów, gdzie jest przetwarzana na miedź konwertorową. Pyły ze skrubera są zawracane do pieca Kaldo lub pieca elektrycznego zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 5.10.

Podobną instalację posiada zakład przetwórczy w Porto Marghera, Włochy (rys. 5.11), gdzie przerabia się złomy zawierające dużo miedzi, po czym otrzymaną miedź rafinuje się elektrolitycznie. Takie przedsiębiorstwo nie przynosi dużych dochodów, dlatego nowo powstałe zakłady poszukują technologii, która pozwoliłaby na zwiększenie profitu, a piec Kaldo jest takim nowoczesnym rozwiązaniem. Pozwala on na przerób bardzo różnorodnych materiałów wsadowych, co najlepiej obrazuje tabela 5.11.

Wsad jest uśredniany w ten sposób, aby przeciętna zawartość w nim miedzi wahała się w przedziale 45–50%. Żelazo zawarte we wsadzie służy jako reduktor tlenków o mniejszym powinowactwie do tlenu, przy czym dodatek koksu uzupełnia ilość potrzebnego reduktora. Po każdej porcji wsadu jest on ogrzewany na tyle, aby zwiększyć jego gęstość ale nie stopić. Po zakończeniu załadunku wsadu do pieca, intensyfikuje się jego ogrzewanie aż do całkowitego stopienia. W tej części procesu odpędza się cynk ze wsadu. Po osiągnięciu przez wsad temperatury do 1250 °C, ustawia się palnik, aby wytworzyć atmosferę redukcyjną i obniżyć zawartość Cu i Zn w żużlu do stężenia poniżej 0,5%. Taki żużel można zgodnie z prawem włoskim składować.

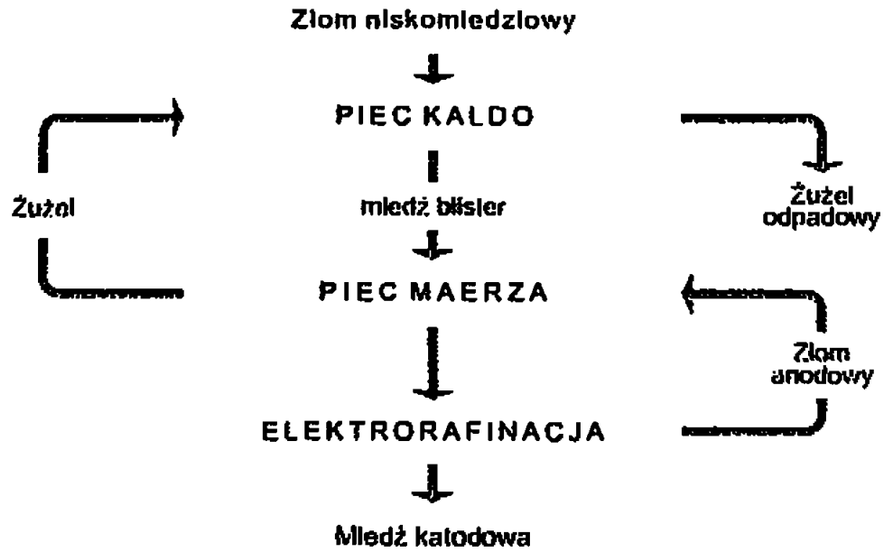


Rys. 5.10. Schemat części procesu używanego do otrzymywania miedzi z surowców wtórnych w Rönnskär [22]

Tabela 5.11

Przykład wsadu używanego do przetopu w piecu Kaldo [22]

Charakterystyka wsadu	Ilość w Mg	Zawartość Cu, %	Zawartość Zn, %	Zawartość Fe, %
Złom 40	6750	40	50	4
Żużel (własny)	2000	42	5,9	6
Żużel z przetopu mosiądzów	2000	31	25	3
Chłodnice	7575	66	13	–
Żużel obcy I (kupiony)	2700	37	2,2	1
Żużel obcy II (kupiony)	4000	25	0,35	1
Silniki elektryczne	6000	15	–	76
Żużle różne	11250	32	2,2	7
Żużle z przetopu brązów	8000	33	–	3
Rozdrobniony złom z Fe	2300	21,7	–	72,8
Miedź cementacyjna	1200	50	7	–
Żużel z pieca Maerza	2500	25	4,5	12
Pyły	450	12	10	0,7
Złomy	5887	93	1	3
Ogólnie/średnio	59612	42,4	11,7	14,7



Rys. 5.11. Schemat procesu stosowanego w Porto Marghera [22]

Miedź czarna zawiera powyżej 80% Cu. Zawarte domieszki można utlenić w wyniku dmuchania powietrzem na powierzchnię metalu. Następnie pozwala się na obniżenie temperatury pieca, a w wyniku tego następuje zestalenie się żużla i można wylać z pieca miedź konwertorową. Pyły z procesu są przesyłane do zakładu wytwarzającego cynk na drodze hydrometalurgicznej.

5.17. Recykling złomu w hutach miedzi

Wiele hut miedzi wytwarzających miedź ze źródeł pierwotnych traktuje złom jako część swojego wsadu. Przy czym zasadniczą część wsadu stanowi złom anodowy, a oprócz tego huty kupują złom stary, które także przerabiają. Tabela 5.12 ilustruje zużycie złomów miedzi w różnych hutach. Złom podawany jest do konwertorów Peirce'a-Smitha lub Hobokena. Podany złom obniża temperaturę konwertora przez co wykorzystuje nadmiar ciepła, które powstaje w wyniku utleniania siarczków żelaza i miedzi. Złom może być ładowany do konwertora okresowo przez okno załadowcze lub za pomocą dźwigu lub przenośnika taśmowego w sposób ciągły. Ciągłe podawanie złomu nie powoduje nagłego wyziębienia konwertora, które często występuje podczas zasilania porcjami.

Także piece używane do wytwarzania miedzi pierwotnej akceptują różne ilości złomu. Dla przykładu, piec Norandy z zanurzonymi dyszami w kąpieli może być użyty do przerobu złomu w ilości około 10%. Również piece Mitsubishi pozwalają na topienie złomu, przy czym złom kupiony jest topiony w piecu do topienia koncentratów miedzi, natomiast złom anodowy w konwertorze.

Tabela 5.12

Rodzaje złomów miedzianych, które przetwarza się w urządzeniach do produkcji miedzi ze źródeł pierwotnych

Rodzaj urządzenia	Rodzaj przetwarzanego złomu
Piec anodowy	Druty i pocięte kable
Piec Mitsubishi	Szlamy, zawroty, zgary, złomy niskomiedziowe
Konwertor Mitsubishi	Złom anodowy
Konwertor Peirce'a-Smitha	Złom niskomiedziowy, złom elektroniczny
Piec Norandy	Złom elektroniczny, złom samochodowy, żużle, popioły, zgary

Zasadniczo piece zawiesinowe nie są przystosowane do przetapiania złomów miedzi, jednak nawet i w tym wypadku można topić miedź w formie pyłów. Generalnie huty miedzi są dobrze przygotowane do odzysku miedzi i metali szlachetnych i dlatego często przerabiają również złom elektroniczny.

5.18. Perspektywiczne źródła miedzi do odzysku

Miedź zawarta w niektórych rodzajach złomów lub w pyłach otrzymywanych w procesach produkcji miedzi z surowców pierwotnych i wtórnych sprawia duże kłopoty podczas procesów jej odzysku. To spowodowało, że podejmowane były różne próby odzysku takiej miedzi. Poważnym problemem, który nie został dotychczas rozwiązany, jest obecność miedzi w stali.

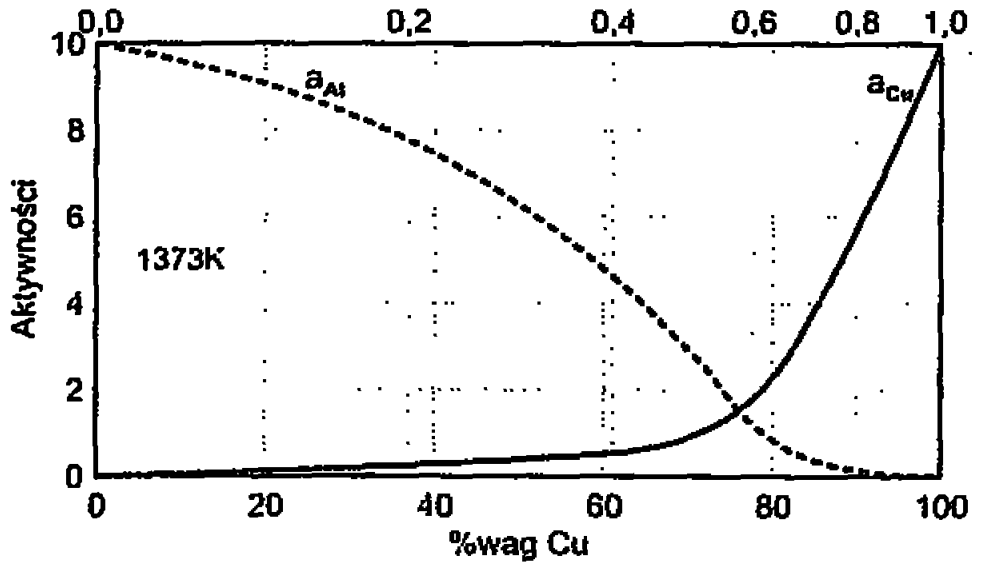
Miedź zawarta w stali obniża jej właściwości mechaniczne i dlatego prowadzone były liczne badania nad usunięciem tej domieszki ze stali otrzymywanych z przetopu złomu. Oblicza się, że około 10 milionów ton miedzi znajduje się w stali będącej w użyciu, która po pewnym czasie stanie się złomem. Z uwagi na różnice w energiach swobodnych tworzenia się FeO i Cu_2O (patrz tab. 5.9), usunięcie miedzi z ciekłego żelaza przez jej utlenianie jest niemożliwe. Dużo sposobów usuwania miedzi z ciekłego żelaza było przedmiotem badań. Dla przykładu można wykorzystać rozdział miedzi pomiędzy ciekłą stalą (Fe-C)-Cu i kamieniem FeS-Na_2S. Sumaryczna reakcja jaka zachodzi w tym układzie wyraża się równaniem:

$$2[Cu]_{Fe} + \{FeS\}_{FeS\text{-}Na_2S} = \{Cu_2S\}_{FeS\text{-}Na_2S\text{-}Cu_2S} + [Fe]_{Fe} \qquad (5.14)$$

Niestety, efektywność tej metody jest bardzo niska i aby obniżyć stężenie miedzi w jednej tonie stali z 0,3% do 0,1%, należałoby zużyć około 100 kg FeS-Na_2S.

Tę samą metodę można zastosować do usuwania miedzi ze stalego zlomu stalowego. Polega ona na ekstrakcji miedzi za pomocą kamienia FeS-Na_2S [24] w temperaturze 1000 °C. Kamień FeS-Na_2S wykazuje niską temperaturę topienia w szerokim zakresie stężeń, a obecność siarczku sodu (Na_2S) obniża aktywność rozpuszczającego się w kamieniu siarczku miedziawego, co sprzyja procesowi usuwania miedzi ze zlomu. Próby przeprowadzone w piecu obrotowym pokazaly, że miedź jest usuwana ze zlomu bardzo efektywnie, jednakże w ten sposób odmiedziowany zlom staiowy wymaga oczyszczenia z resztek kamienia, ponieważ podczas topienia siarka zawarta w kamieniu przechodzilaby w znacznym stopniu do wytapianej stali.

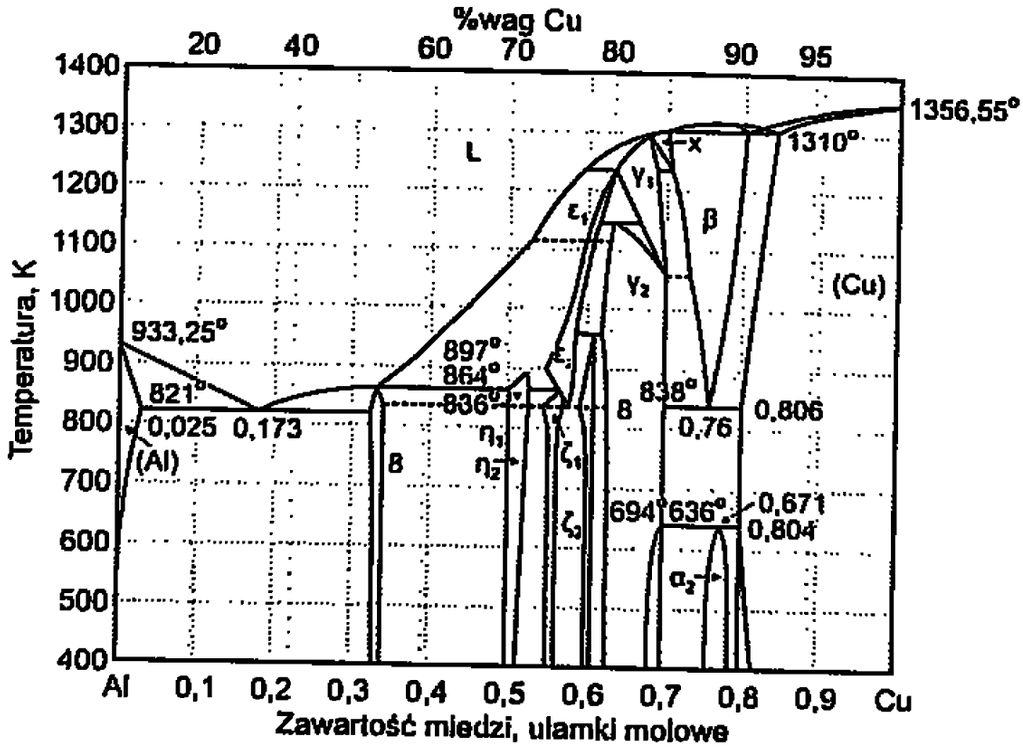
Inna metoda usuwania miedzi ze stalych zlomów staii polega na ich zanurzaniu w ciekłym aluminium [25, 26]. Ponieważ współczynnik aktywności miedzi w ciekłym aluminium jest znacznie mniejszy od jedności (rys. 5.12), wobec tego miedź będzie się szybko rozpuszczać w aluminium.



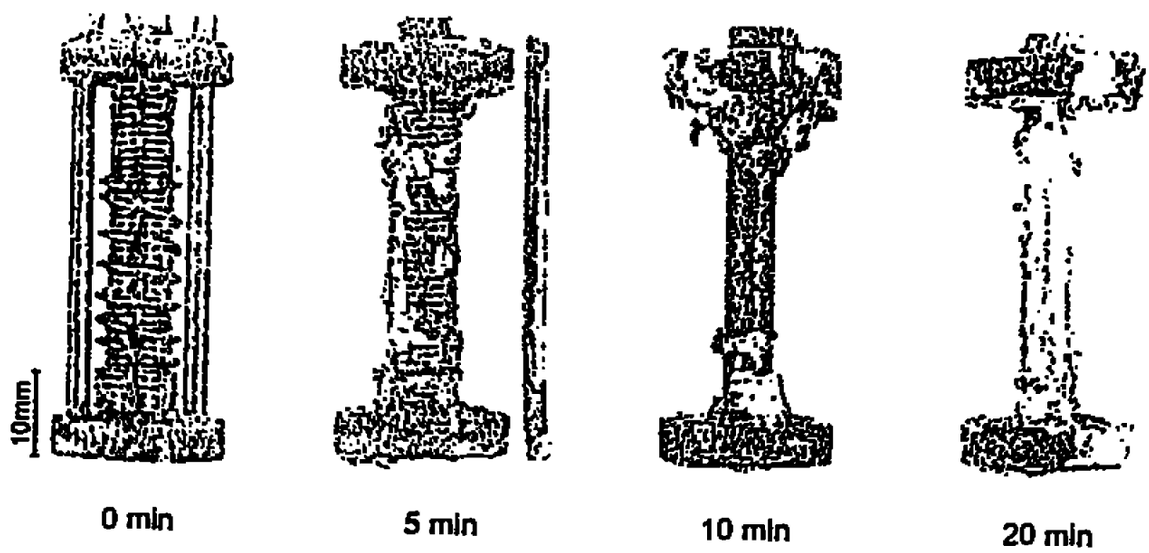
Rys. 5.12. Zależność aktywności glinu i miedzi w przypadku stopów Cu-Al w temperaturze 1373 K [25]

W temperaturze 1000 K ciekle aluminium rozpuszcza aż 65% Cu (rys. 5.13), przy wciąż niskim współczynniku aktywności miedzi. Z drugiej strony rozpuszczalność żelaza w aluminium w temperaturze 1000 K jest relatywnie niska, co można stwierdzić na podstawie układu równowag Al-Fe. Male silniczki elektryczne używane w samochodach do ponoszenia szyb lub napędu wycieraczek są dobrym przykładem takiego zlomu, z którego trudno jest odzyskać miedź. Opisana powyżej metoda byłaby idealnym rozwiązaniem odzysku miedzi z tego typu zlomu. Na potwierdzenie tej tezy można przytoczyć wyniki eksperymentów, które polegały na usuwaniu miedzi ze „sztucznego zlomu" w wyniku zanurzania go w ciekłym aluminium.

Sztuczny zlom został wykonany w ten sposób, że na wytoczone walce stalowe, nawinięto drut miedziany (rys. 5.14).



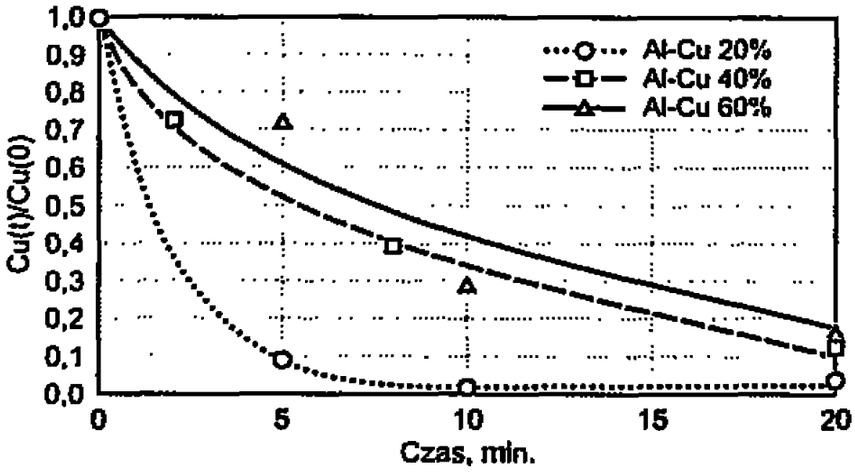
Rys. 5.13. Układ równowag dla stopów Al-Cu [26]



Rys. 5.14. Ilustracja wyglądu „sztucznego złomu" przed i po zanurzeniu w cieklym aluminium [26]

Rysunek 5.15 ilustruje postęp w usuwaniu miedzi z tego „złomu" w wyniku jego zanurzenia w stopach Cu-Al o różnych stężeniach początkowych miedzi. Jak łatwo zauważyć miedź rozpuszcza się nieomal kompletnie już po 10 minutach w stopie

Al-Cu 20%, natomiast w przypadku stopu Al-Cu 40% czas rozpuszczania się miedzi wynosi 20 minut. Może się wydawać, że zaprezentowany sposób usuwania miedzi ze złomu żelaznego jest absurdalny ze względu na cenę aluminium, ale jest to metoda bardzo efektywna. Przy 1% zawartości miedzi w złomie stalowym, potrzeba zaledwie 5 kg aluminium na oczyszczenie 1 Mg takiego złomu.



Rys. 5.15. Szybkość rozpuszczania się miedzi w ciekłym aluminium w temperaturze 750 °C [26]

5.19. Odzysk miedzi z pyłów

Podczas otrzymywania miedzi ze źródeł pierwotnych tworzą się pyły o znacznej zawartości tego metalu. Praktyka stosowana powszechnie polega na zawracaniu tych pyłów do obiegu materiałowego procesu. Można to robić tak długo, aż poziom zanieczyszczeń nie wzrośnie na tyle, że nie będzie możliwe wyprowadzenie szkodliwych zanieczyszczeń w żużlach opuszczających hutę. Żelazo w całości przechodzi do żużli, podczas gdy metale szlachetne oraz Sc i Te akumulują się w miedzi. Natomiast metale bardziej lotne, takie jak: As, Bi, Zn, Pb i Sb, będą w dużym stopniu przechodzić do fazy gazowej i po jej ochłodzeniu będą przechodzić do pyłów, które oddzielamy w układzie odpylania gazów.

W procesie otrzymywania miedzi ze źródeł pierwotnych dąży się do minimalizacji jej zawartości w żużlach, które wychodzą z obiegu materiałowego huty, dlatego są one przed spustem wytrzymywane w atmosferze redukującej. Jednakże takie postępowanie nie służy przechodzeniu szkodliwych domieszek do żużli, a wprost przeciwnie – im bardziej redukująca atmosfera pieca, tym więcej szkodliwych domieszek pozostaje w fazie metalicznej. Tak więc począwszy od pewnego momentu, jeśli się chce usunąć owe szkodliwe domieszki, to należy przynajmniej w części przerabiać pyły w przeznaczonej do tego celu instalacji. To wszystko jest prawdziwe w odniesieniu do produkcji

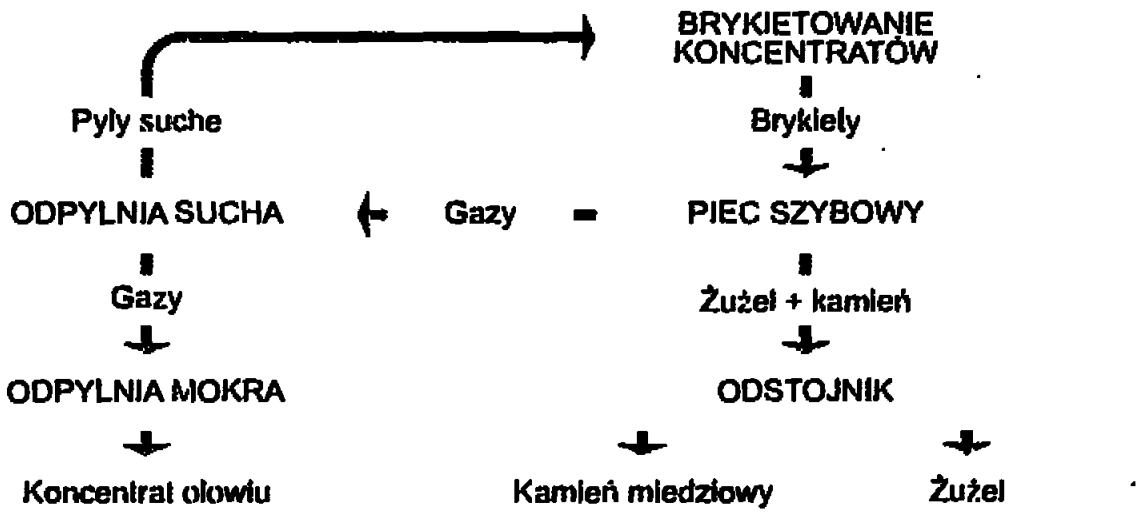
miedzi ze źródeł pierwotnych, a nie jej produkcji ze złomów. W przypadku przerobu złomów miedziowych pyły są silnie wzbogacone w cynk, ołów i cynę, w zależności od pochodzenia materiału wsadowego.

5.20. Minimalizacja ilości pyłów

Pyły są materiałem, który sprawia duże kłopoty podczas ich przerobu, dlatego dąży się do minimalizacji ich masy. Ograniczenie ilości pyłów można osiągnąć dzięki zwiększeniu koncentracji szkodliwych domieszek w pyłach przez ich kilkakrotne zawracanie do strumienia materiałowego.

Ponieważ w każdym z procesów otrzymywania miedzi występują etapy, w których następuje szczególnie duże odpędzanie substancji lotnych do pyłów, bardzo istotną rzeczą jest ustalenie optymalnych parametrów takiego ogniwa pod kątem maksymalizacji ilości wyprowadzonych niepożądanych domieszek. Jest oczywiste, że parametry procesu (zawartość miedzi w kamieniu, temperatura produktów procesu, ilość tlenu w dmuchu) będą miały duży wpływ na odpędzenie szkodliwych domieszek do fazy gazowej.

Schemat technologiczny procesu szybowego w Hucie Miedzi „Głogów" przedstawia rysunek 5.16, na którym pokazano miejsca wyprowadzenia pyłów. Jak łatwo zauważyć, gazy procesowe z pieca szybowego oraz konwertorów posiadają oddzielne układy oczyszczania. Gazy procesowe unoszą z pieca pył, który powstaje na drodze mechanicznego porywania stałych cząsteczek wsadu oraz kondensacji lotnych związków metali (siarczki). W skład gazów gardzielowych wchodzą: N_2, CO, CO_2, SO_2, CS_2, H_2S, COS, H_2O oraz związki organiczne. Tabela 5.13 podaje skład chemiczny pyłów oddzielonych od gazów procesowych.



Rys. 5.16. Schemat obrazujący miejsca wyprowadzenia pyłów w procesie szybowym

Tabela 5.13

Skład chemiczny pyłów i szlamów osadzanych w odpylniach pieców szybowych HM „Głogów I" [27]

Pierwiastek	Cu	Ag	S	Pb	As	Zn	Fe	SiO_2
Odpylnia sucha	12,75	0,0336	9,80	10,03	0,73	3,44	7,68	15,13
Odpylnia mokra	1,17	0,0100	10,1	42,38	4,37	6,13	–	–

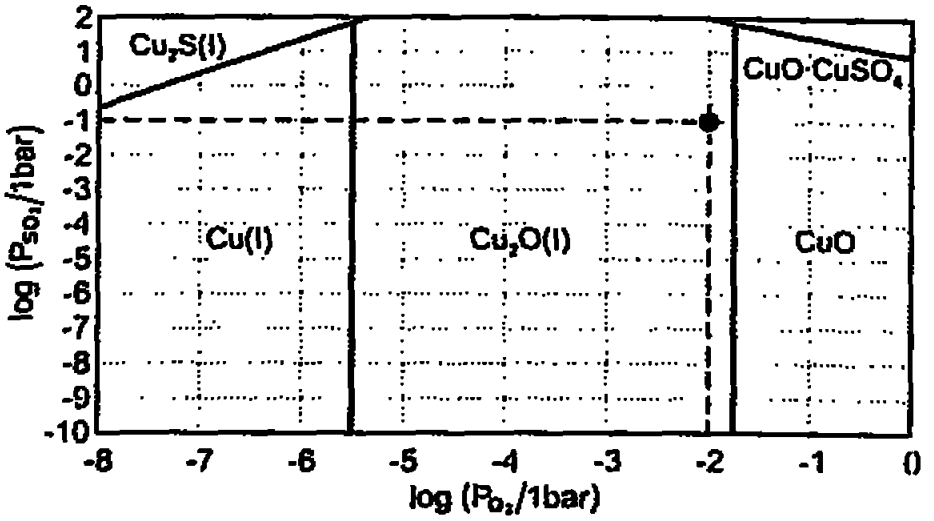
Pyły z odpylni suchej charakteryzują się znaczną zawartością miedzi, stosunkowo umiarkowaną ilością ołowiu i wobec tego są zawracane na wydział przygotowania wsadu, gdzie są mieszane razem z koncentratem, a następnie brykietowane.

Natomiast pyły osadzone w odpylni mokrej w postaci szlamów są koncentratem ołowiu i dlatego są kierowane do produkcji ołowiu w piecach Dörschla. Uważa się powszechnie, że pyły powinny być przerabiane na drodze hydrometalurgicznej. Abstrahując od tego, czy akurat pyły o składzie podanym w tabeli 5.13 nadają się do przeróbki hydrometalurgicznej, prześledźmy, jakimi rozporządzamy możliwościami w tym względzie. Generalnie, literatura na ten temat zawiera bardzo dużo schematów, niestety brak jest informacji, czy prezentowane metody znalazły zastosowanie na skalę przemysłową. Problem polega na tym, że przerób tych pyłów na drodze hydrometalurgicznej pozostawia także odpady, które powinny być neutralne w stosunku do środowiska, a ten warunek zazwyczaj nie jest spełniony. Rodzaj ługowania zależy od składu pyłów oraz celów stawianych procesowi.

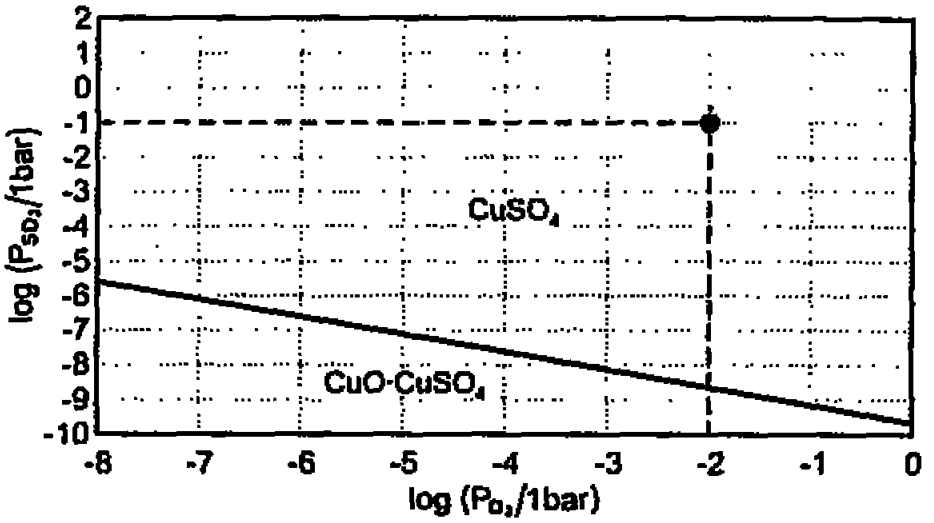
5.21. Ługowanie pyłów kwasem siarkowym

Ługowanie pyłów kwasem siarkowym jest najbardziej rozpowszechnionym rodzajem ługowania spotykanym w projektach dotyczących przeróbki hydrometalurgicznej pyłów. Takie metale jak Zn, Cd i As są ługowane łatwo, natomiast Pb, Ag, Bi, Sb i Sn pozostają w osadzie. Ługowalność Cu i Fe zawartych w pyłach zależy od stopnia ich utlenienia. Pyły otrzymywane z przetopu kamieni miedziowych będą mniej utlenione, a miedź będzie występować w formie siarczku i dlatego miedź nie będzie się ługować. Natomiast pyły konwertorowe będą utlenione w znacznym stopniu i wówczas miedź będzie występować w postaci tlenków i siarczanów, co zapewni dobre wyługowanie miedzi. To czy miedź i żelazo będą utlenione zależy od stopnia natlenienia topionego koncentratu. Rysunek 5.17 pokazuje zakresy współistnienia faz w układzie Cu-O-S. W temperaturze 1000 °C stabilną fazą jest Cu_2O, co jest oznaczone punktem na rysunku, który reprezentuje skład fazy gazowej (1% O_2 i 10% SO_2).

W temperaturze 400 °C (rys. 5.18), fazą stabilną jest $CuSO_4$. Skład chemiczny pyłów zależy od ciśnienia parcjalnego tlenu oraz dwutlenku siarki w gazach procesowych, a także szybkości ich schładzania. Z kolei stopień wyługowania miedzi z pyłów zależy od ich składu.



Rys. 5.17. Wykres stabilności faz w układzie Cu-S-O w temperaturze 1000 °C



Rys. 5.18. Wykres stabilności faz w układzie Cu-S-O w temperaturze 400 °C

Naszym podstawowym celem jest odzysk jak największej ilości miedzi, w związku z tym jest bardzo istotne dobranie odpowiedniego czynnika ługującego. Z tego powodu proponowano wiele metod ługowania [28]. Metody te powstały w wyniku prac nad odzyskiem miedzi i innych metali z pyłów, które miały różne składy chemiczne i mineralogiczne. Stąd pochodzi różnorodność tych metod, a uzyskane wyniki autorów tych technologii nie muszą mieć zastosowania w każdym przypadku.

Metoda I. Najczęściej proponowanym procesem jest ługowanie pyłów otrzymanych w procesach produkcji miedzi za pomocą kwasu siarkowego przy równoczesnym napowietrzaniu pulpy. Takie metale jak Zn, Cd, As oraz częściowo Cu i Fe przejdą do roztworu. Natomiast pozostałe metale, takie jak: Pb, Ag, Bi, Sb, Sn, oraz pewne ilości

Cu i Fe w formie siarczków pozostają w fazie stałej. Stopień wyługowania miedzi z takich pyłów zależy od poziomu ich utlenienia. W konsekwencji miedź będzie zarówno przechodzić do roztworu, jak i pozostawać w osadzie. Barbotaż pulpy za pomocą powietrza / tlenu będzie zwiększał stopień wyługowania miedzi. Proces zapewnia dobrą separację Zn od As, a wadą procesu jest rozdział miedzi między roztworem i osadem.

Metoda II. Jedną z opcji jest ługowanie za pomocą kwasu siarkowego w podwyższonym ciśnieniu bez udziału środka utleniającego. Proces opiera się na zachodzeniu reakcji podwójnej wymiany siarczków metali z miedzią w roztworze.

$$MeS + Cu^{2+} = CuS + Me^{2+} \qquad (5.15)$$

Jeśli w pyłach nie ma dostatecznej ilości siarki potrzebnej do zajścia powyższej reakcji, to dodajemy wówczas koncentratu do roztworu ługującego. Siarczki miedzi zawarte w koncentracie przechodzą do osadu, a siarczek żelaza i innych metali reaguje z jonami miedzi znajdującymi się w roztworze. Roztwór zawiera Zn, Cd, Fe, As, In oraz chlor. Natomiast do osadu przechodzą Pb, Ag, Sb, Sn, Bi oraz Cu w formie siarczku, które mogą być rozdzielane w procesie flotacji. Zaletą procesu jest to, że 100% Cu przechodzi do osadu oraz mamy dobrą separację Zn i As od Cu i Pb. Tabela 5.14 podaje wyniki ługowania kwasem siarkowym pod ciśnieniem.

Tabela 5.14

Wyniki uzyskane podczas ługowania pyłów kwasem siarkowym pod ciśnieniem 0,4 MPa bez udziału utleniacza w zależności od temperatury [23]

Temp. °C	l/s* ml/g	H_2SO_4, g/l	Stopień wyługowania, %							Osad % mas.
			Zn	Cd	In	Cu	As	Fe	Bi	
90	5	98	93,0	66,2	88,0	14,4	79,0	58,3	37,4	69,0
100	5	98	93,2	84,2	91,0	10,4	88,5	68,3	29,8	68,0
120	5	98	94,0	90,0	91,0	7,2	91,0	63,0	19,5	66,8
130	5	98	95,2	92,8	93,0	1,0	98,6	64,2	12,2	66,6
120	5	74	91,0	90,3	90,5	1,9	86,5	62,5	–	69,3
120	5	98	92,2	89,5	86,2	2,3	91,5	66,8	–	68,0

* stosunek masy fazy ciekłej do masy fazy stałej

Metoda III. Ługowanie kwasem siarkowym bez udziału innych czynników (ługowanie neutralne) ma zastosowanie w przypadku, gdy pyły zawierają duże ilości cynku w formie rozpuszczalnej (nie mogą zawierać np. $ZnO \cdot Fe_2O_3$). Roztwór zawierający cynk może służyć do elektrolizy cynku pod warunkiem, że nie zawiera jonów chlorkowych. Ten warunek jest rzadko spełniony i dlatego przed ługowaniem pyły muszą być

poddane procesowi usuwania chloru. Uniwersalna metoda usuwania chlorowców, to ługowanie wstępne pyłów za pomocą roztworu sody (Na_2CO_3).

$$MeCl_q + q/2Na_2CO_3 = qNaCl + Me(CO_3)_{q/2} \quad (5.16)$$

Po usunięciu chloru pyły są ługowane kwasem siarkowym i do roztworu przejdzie cynk i kadm, natomiast do osadu przejdą siarczki takich metali jak: Pb, Cu, Ag, Fe, As, Sb, Sn. Zaletą procesu jest jego prostota i wykorzystanie do bezpośredniej produkcji cynku. Natomiast wadą procesu jest konieczność usunięcia chloru z przerabianych pyłów.

Metoda IV. Ługowanie utleniające pod ciśnieniem za pomocą kwasu siarkowego, prowadzi do tego, że duża część Cu przechodzi do roztworu, natomiast w osadzie pozostają takie metale jak Pb, Ag, Bi, Sn. Roztwór zawiera głównie Cu, Zn, Cd, In oraz chlor, przy czym z roztworu wydziela się arsenian żelaza(II) ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$), który może być składowany z uwagi na jego znikomą rozpuszczalność w wodzie. Zaletą procesu jest to, że 100% Cu przechodzi do roztworu, a osad składa się ze stabilnych związków Fe/As. Wadą procesu jest konieczność stosowania autoklawów. Tabela 5.15 ilustruje wyniki otrzymane podczas ługowania pyłu pod ciśnieniem w obecności tlenu.

Tabela 5.15

Wyniki uzyskane podczas ługowania pyłów w zależności od ciśnienia tlenu nad roztworem. Pozostałe warunki procesu były następujące: H_2SO_4 – 98 g/l; l/s – 5 ml/g; czas ługowania 2 h [23]

P_{O_2}, MPa	Stopień wyługowania, %							Osad, % mas.
	Zn	Cd	In	Cu	As	Fe	Bi	
0,000	94,0	90,0	91,0	7,2	91,0	63,0	19,5	66,8
0,098	95,0	91,7	91,5	9,6	90,2	63,6	18,8	65,5
0,200	98,2	92,0	90,0	15,0	89,0	67,2	18,3	65,0
0,390	98,6	96,7	96,8	60,6	40,2	80,8	16,0	64,5
0,590	98,0	94,2	96,7	61,5	37,0	81,0	16,2	65,5
0,980	94,7	93,5	91,6	68,0	35,0	72,8	15,5	67,0

Wyniki ługowania zawarte w tabelach 5.14 i 5.15 odnoszą się do tego samego pyłu, co świadczy, że obecność czynnika utleniającego sprzyja większemu wyługowaniu miedzi.

Metoda V. Proces polegający na ługowaniu pyłów roztworem kwasu siarkowego z chlorkiem wapnia ($CaCl_2$) w środowisku utleniającym i w podwyższonej temperaturze znany jest jako proces Cashmana. Ługowanie prowadzi się w autoklawach. Zaletą procesu jest to, że takie domieszki jak Fe, As, Sb, Sn, Ca, S wydzielają się jako stabilne

i nierozpuszczalne związki, które można bez przeszkód składować. Otrzymany roztwór zawiera Cu, Ag, Zn, Cd, Pb, Bi, Hg, ale nie jest łatwy w dalszym przerobie. Cynk można z roztworu odzyskać jako $Zn(OH)_2$.

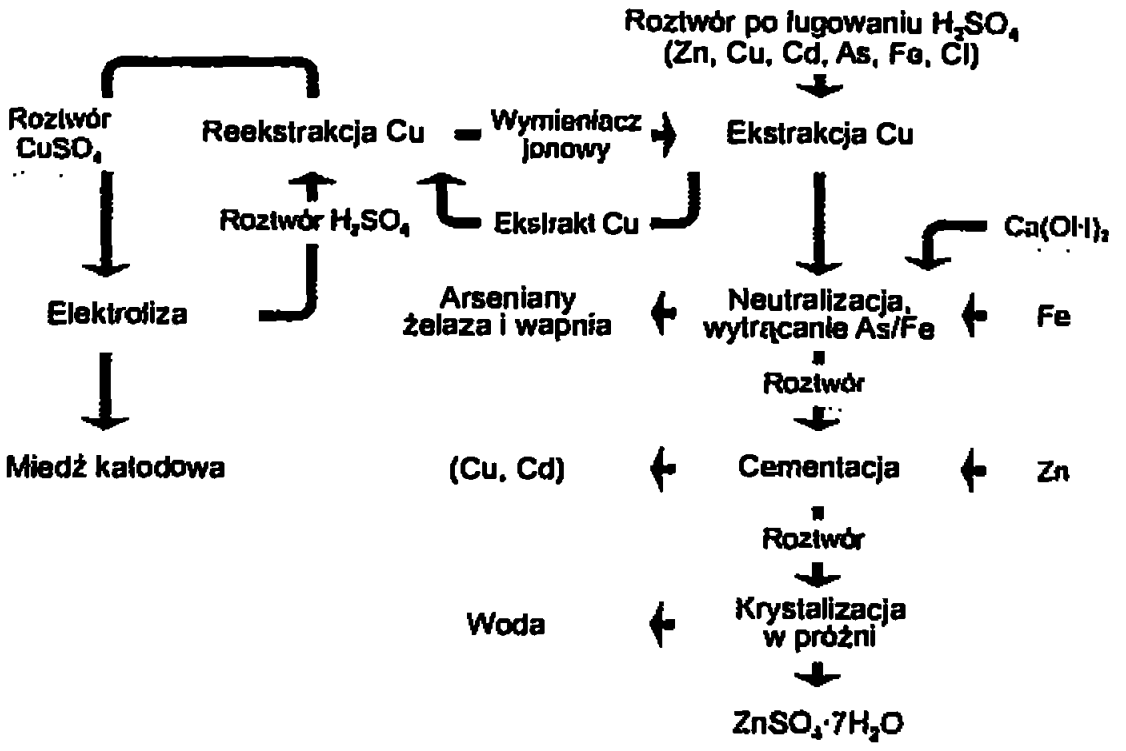
Metoda VI. Inna opcja przerobu pyłu jest ługowaniem redukującym za pomocą wody przy czym czynnikiem redukującym jest SO_2. Proces ten stosuje się do ługowania pyłów zawierających znaczne ilości arsenu na +5 stopniu utlenienia i polega na przepuszczaniu SO_2 przez roztwór ługujący w podwyższonych temperaturach (90 °C). Dwutlenek siarki redukuje arsen pięciowartościowy do arsenu trójwartościowego, który pozostaje w roztworze jako kwas arsenowy ($HAsO_3$), nawet przy stosunkowo wysokim pH. Ponieważ rozpuszczalność As_2O_3 w wodzie jest niska, stąd pod wpływem schładzania roztworu poniżej 90 °C arsen wydziela się w postaci tlenku arsenu (As_2O_3). Zaletą tego procesu jest selektywność w stosunku do miedzi. Oprócz arsenu, tylko cynk przechodzi do roztworu, przy czym As nie przechodzi w całości i musi być ponownie ługowany z pozostałego osadu.

5.22. Odzysk metali z roztworów

Rysunek 5.19 ilustruje różne możliwości przerobu roztworów siarczanowych otrzymanych po ługowaniu pyłów. W pierwszym rzędzie odzyskuje się miedź. Aby odzyskać Cu z takiego roztworu, można stosować różne metody. Stosowaną dawniej cementację żelazem zastąpiono odzyskiem miedzi za pomocą wymieniaczy jonowych. Ponadto można strącać siarczek miedzi (Cu_2S), w wyniku przepuszczania siarkowodoru (H_2S) przez roztwór, gdy źródło tego gazu jest blisko i jego cena nie jest wysoka. Arsen usuwamy z roztworu przez wtrącenie go razem z żelazem w wyniku neutralizacji roztworu mlekiem wapiennym. Aby można to zrobić, arsen musi być w roztworze na +5 stopniu utlenienia i wówczas wytrącają się stabilne arseniany żelaza, które można składować.

W przypadkach gdy arsen jest na niższym stopniu utlenienia, należy zastosować bardzo silny związek utleniający, aby przeprowadzić arsen na +5 stopień utlenienia. Jeśli koncentracja arsenu nie jest duża, to wówczas można go cementować żelazem na osad zawierający ołów, ponieważ w procesie otrzymywania ołowiu tworzy się szpejza Fe-As, którą można już bez obawy składować.

Arsen można także usunąć jako siarczek arsenu, który jest całkowicie nierozpuszczalny w wodzie, a więc jest najbardziej bezpiecznym związkiem arsenu. Aby wytrącić z roztworu siarczek arsenu, należy do niego dodać rozpuszczalny siarczek jakiegoś metalu, którego powinowactwo do siarki jest mniejsze aniżeli arsenu [29]. Oprócz tego arsen można ekstrahować z roztworu za pomocą wymieniaczy jonowych. Przed odzyskiem cynku roztwór jest oczyszczany przez cementację metali bardziej szlachetnych za pomocą sproszkowanego cynku. Inne czynniki używane do strącania, takie jak Na_2CO_3 i NH_3, są zbyt drogie, aby mogły być stosowane w skali przemysłowej.



Rys. 5.19. Schemat procesu odzysku metali z roztworów siarczanowych [23]

Cynk jest ekstrahowany z roztworu przez jego zagęszczanie i wykrystalizowanie uwodnionego siarczanu cynku $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, przy czym ze względu na zazwyczaj dużą zawartość jonów chlorkowych w tych roztworach, wydzielonego siarczanu cynku nie można bezpośrednio wykorzystać do elektrolitycznego otrzymywania cynku.

5.23. Rafinacja miedzi w piecu anodowym

Przedostatnim etapem procesu pirometalurgicznego jest rafinacja miedzi konwertorowej w piecu anodowym, której celem jest otrzymanie miedzi o stosunkowo dużym stopniu czystości. Operację rafinacji ogniowej prowadzi się w piecu anodowym, przy czym stosuje się do tego dwa rodzaje pieców, a mianowicie piece trzonowe oraz bardziej nowoczesne piece obrotowe. Gazy procesowe z pieca anodowego są kierowane do kotła, w którym odzyskuje się ciepło używane do wytwarzania pary wodnej. Dalsze schładzanie gazów technologicznych uzyskuje się przez wtłoczenie do spalin powietrza pobranego z otoczenia. Następnie gazy są odpylane w odpylni workowej. Uzyskaną miedź odlewamy do form o kształcie anod, przy czym ich masa może przykładowo wynosić 250 ±2 kg. Natomiast średni skład miedzi anodowej może być następujący: 99,3% Cu, 0,4% Ni, 0,3% Pb, 0,3% O, 0,04% Sn, 0,03% Zn, 0,05% As, 0,03% Sb, 600 g Ag/1 t Cu, 5 g Au/1 t Cu.

5.24. Podstawy procesu ogniowej rafinacji miedzi

Pierwszym etapem rafinacji ogniowej jest utlenianie domieszek, których powinowactwo do tlenu jest wyższe aniżeli miedzi. Utlenione domieszki przechodzą do żużla, a sam proces utleniania prowadzimy za pomocą powietrza lub powietrza wzbogaconego w tlen. Po usunięciu żużla następuje odtlenianie miedzi za pomocą węglowodorów lub drewna (żerdziowanie).

O możliwości utlenienia zanieczyszczeń miedzi decyduje ich powinowactwo do tlenu. Miedź tworzy roztwory wieloskładnikowe $Cu\text{-}X_1\text{-}X_2\text{-}...\text{-}X_i$, przy czym X_1, X_2, ..., X_i są domieszkami, które chcemy usunąć. Własności termodynamiczne takiego roztworu będą obok powinowactwa domieszek do tlenu decydować o tym, czy ich usunięcie z miedzi jest możliwe, a jeśli tak to, do jakiego poziomu. Rozpatrzmy reakcje utleniania domieszki „Me":

$$[Me]_{Cu} + q/2[O]_{Cu} = (MeO_{q/2})_{żużel} \tag{5.17}$$

Utlenianie domieszki zachodzi zgodnie z reakcją (5.17). W takim przypadku należy wziąć pod uwagę reakcję rozpuszczania się tlenu w miedzi:

$$q/4O_2 = q/2[O]_{Cu} \tag{5.18}$$

Po uwzględnieniu reakcji (5.17) i (5.18) stałą równowagi reakcji utleniania domieszki będzie wyrażać zależność:

$$K = \frac{a_{MeO_q}}{a_{Me} \cdot P_{O_2}^{q/4}} \tag{5.19}$$

gdzie:

$a_{MO_{q/2}}$ – aktywność tlenku domieszki w żużlu,
a_{Me} – aktywność metalu domieszki w rafinowanej miedzi,
P_{O_2} – równowagowe ciśnienie tlenu nad układem,
q – wartościowość metalu domieszki.

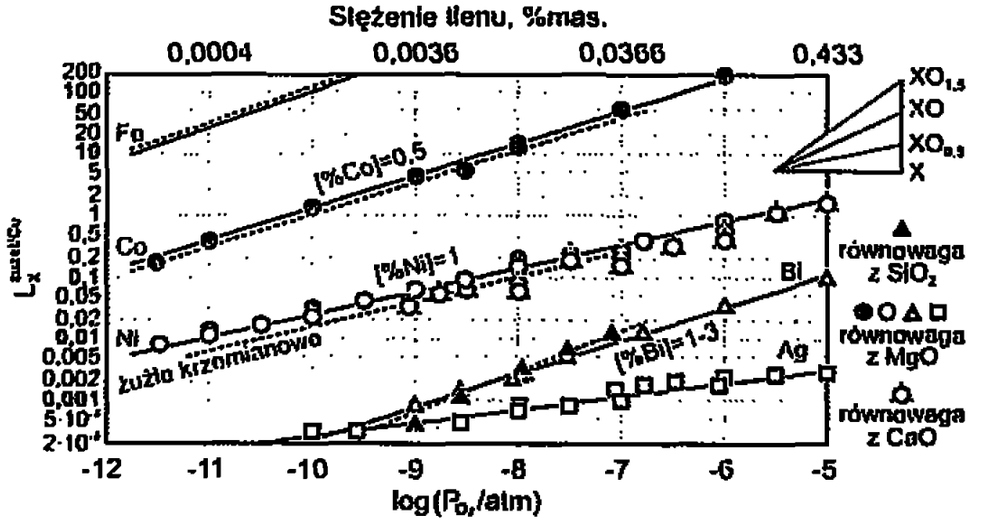
Po przekształceniu powyższego równania możemy wyprowadzić zależność na współczynnik podziału domieszki „Me" pomiędzy żużel i miedź:

$$L_{Me}^{żużel/Cu} = \frac{(\%Me)_{żużel}}{[\%Me]_{Cu}} = \frac{K \cdot (n) \cdot \gamma_{[Me]}}{[n] \cdot \gamma_{(MeO_{q/2})}} P_{O_2}^{q/4} \tag{5.20}$$

gdzie K – stała równowagi reakcji sumarycznej (5.17) + (5.18).

Rysunek 5.20 ilustruje zmienność współczynników podziału niektórych zanieczyszczeń pomiędzy żużlem ferrytowym $FeO\text{-}Fe_2O_3\text{-}CaO$ (linie ciągłe) lub żużlem fajalitowym $SiO_2\text{-}FeO\text{-}Fe_2O_3$ (linie przerywane) a miedzią. Ponadto, żużle były w równo-

wadze nie tylko z miedzią, ale również z SiO_2, MgO lub CaO. Mimo to we wszystkich przypadkach współczynniki podziału zanieczyszczeń zmieniają się praktycznie w taki sam sposób wraz ze zmianą ciśnienia parcjalnego tlenu. Ta właściwość współczynników podziału zanieczyszczeń jest nieoczekiwana, ponieważ ze zmianą charakteru żużla powinny także ulec zmianie współczynniki aktywności tlenków zanieczyszczeń.



Rys. 5.20. Zależność współczynników podziału różnych zanieczyszczeń miedzi od ciśnienia parcjalnego tlenu (we współrzędnych logarytmicznych) nad układem miedź–żużel [30]

To, jaki tlenek powstały w wyniku utleniania domieszki miedzi rozpuszcza się w żużlu, można wywnioskować z nachylenia prostej:

$$\log L_{Me}^{\text{żużel/Cu}} = \log \frac{K\sum(n)\gamma_{[Me]}}{\sum[n]\gamma_{(MeO_{q/2})}} + \frac{q}{4}\log P_{O_2} \qquad (5.21)$$

Na prawej stronie rysunku 5.20 naniesione są trójkąty prostokątne, w których tangensy kątów przyległych do boku równoległego do osi $\log P_{O_2}$ są równe $q/4$, przy czym $q = 0, 1, 2, \ldots$ Jeśli zależność $\log L_X^{\text{żużel/Cu}} = f(\log P_{O_2})$ będzie równoległa do przeciwprostokątnej trójkąta skonstruowanego dla $q = 3$, to oznacza, że powstały tlenek domieszki X ma postać X_2O_3.

Współczynnik podziału domieszki zależy nie tylko od powinowactwa domieszki do tlenu i właściwości termodynamicznych roztworu $Cu\text{-}X_1\text{-}X_2\text{-}\ldots\text{-}X_i$, ale bardzo istotne znaczenie ma termodynamiczna charakterystyka żużla. Dopiero zestaw tych wszystkich właściwości określa graniczną wartość stężenia domieszki.

5.25. Właściwości termodynamiczne układu Cu-O

Utlenianie domieszek zależy od dwóch zasadniczych parametrów, a mianowicie aktywności tlenu i usuwanej domieszki w rafinowanej miedzi. Mimo, że parametry te

byiy badane przez wielu badaczy, to publikowane dane charakteryzuje duża rozbieżność. Istnieje także pewna niekonsekwencja w opisie termodynamicznym tego układu. Rozpatrzmy reakcję rozpuszczania tlenu w miedzi:

$$0{,}5O_2 = [O]_{Cu} \tag{5.22}$$

Wielu autorów przyjmuje za stan standardowy dla tlenu rozpuszczonego w miedzi, czysty tlen gazowy o ciśnieniu 1 atm ($\mu^0_{[O]} = 0{,}5\mu^0_{O_2}$). Pierwsza wątpliwość w przypadku takiego podejścia wynika z faktu, że takiej sytuacji nie można zrealizować w praktyce, a mianowicie przy takim ciśnieniu tlenu cała miedź ulegnie utlenieniu do tlenku miedzi.

Druga wątpliwość wynika z tego, że dla tak przyjętego stanu odniesienia, stała równowagi dla reakcji (5.22) jest tożsamościowo równa jedności. Stałą równowagi reakcji (5.22) wyraża zależność:

$$K_{[O]} = \frac{x_{[O]_{Cu}} \gamma_{[O]_{Cu}}}{p^{0,5}_{O_2}} \tag{5.23}$$

gdzie:

$x_{[O]_{Cu}}$ – stężenie tlenu rozpuszczonego w miedzi,
$\gamma_{[O]_{Cu}}$ – współczynnik aktywności tlenu rozpuszczonego w miedzi,
p_{O_2} – ciśnienie równowagowe tlenu nad roztworem Cu-O.

Równowaga reakcji (5.22) była badana za pomocą dwóch metod [31–44]. Jedna z nich polegała na określaniu stężenia tlenu w miedzi ($x_{[O]_{Cu}}$) będącej w równowadze z fazą gazową o określonym ciśnieniu parcjalnym tlenu (P_{O_2}). Wobec tego metoda ta nie pozwala na wyznaczenie stałej reakcji, ponieważ współczynnik aktywności rozpuszczonego tlenu pozostaje wielkością nieznaną.

Druga metoda polega na pomiarze siły elektromotorycznej ogniwa ze stałym elektrolitem przewodzącym jony tlenu. Przykładowo, takie ogniwo składa się z rurki ceramicznej (ZrO_2 + CaO) będącej elektrolitem stałym. W rurce znajduje się elektroda odniesienia, która może składać się z mieszaniny Ni/NiO, co zapewnia stałość ciśnienia parcjalnego tlenu w ustalonej temperaturze:

$$Cu - O|ZrO_2 + CaO|P_{O_2(Ref)} \tag{5.24}$$

Siła elektromotoryczna ogniwa jest związana z ciśnieniem tlenu w obu częściach ogniwa:

$$-4FE = RT\ln\frac{p_{O_2(Cu\text{-}O)}}{p_{O_2(Ref)}} \tag{5.25}$$

Wartość $p_{O_2(Cu\text{-}O)}$ jest ciśnieniem tlenu nad miedzią, które możemy obliczyć na podstawie stałej równowagi reakcji (5.22):

$$RT\ln P_{O_2(Cu\text{-}O)} = 2RT\ln x_{[O]_{Cu}} + 2RT\ln\gamma_{[O]_{Cu}} - 2RT\ln K_{[O]} \tag{5.26}$$

Ostatecznie otrzymujemy równanie:

$$-4FE = 2RT \ln x_{[O]_{Cu}} + 2RT \ln \gamma_{[O]_{Cu}} - 2RT \ln K_{[O]} - RT \ln P_{O_2(Ref)} \qquad (5.27)$$

Równanie (5.27) posiada dwie niewiadome ($K_{[O]}$ i $\gamma_{[O]_{Cu}}$), a więc także za pomocą tej metody nie jest możliwe wyznaczenie stałej równowagi reakcji (5.22).

Jeśli dla tlenu rozpuszczonego w miedzi, stanem odniesienia będzie roztwór nieskończenie rozcieńczony, to wówczas możemy przyjąć:

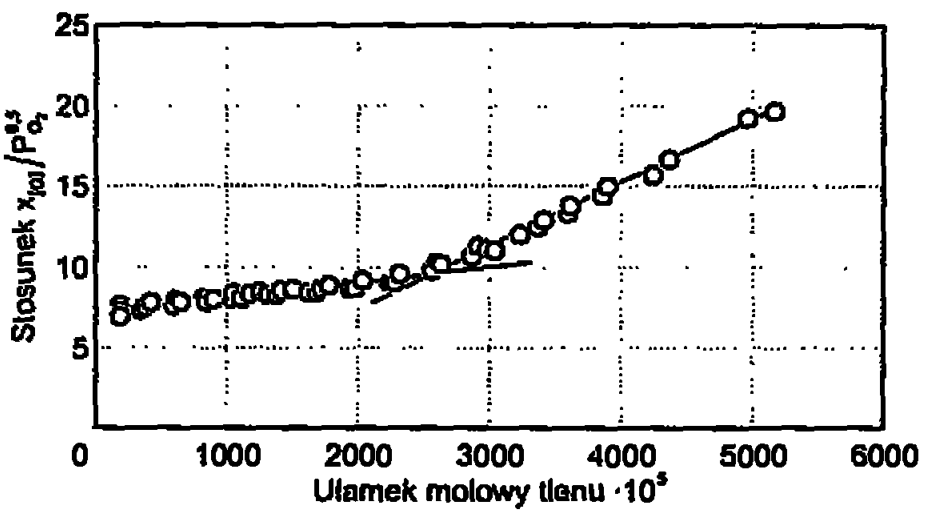
$$\gamma_{[O]_{Cu}} = 1 \quad \text{dla} \quad x_{[O]_{Cu}} \to 0 \qquad (5.28)$$

Dla miedzi stan odniesienia będzie tożsamy ze stanem standardowym i dlatego możemy napisać:

$$a_{Cu} \approx 1 \quad \text{dla} \quad x_{Cu} \to 1 \qquad (5.29)$$

Wystarczy zatem wyznaczyć graniczną wartość stosunku $x_{[O]_{Cu}} / p_{O_2}^{0,5}$ dla $x_{[O]_{Cu}} = 0$, aby wyznaczyć stałą równowagi reakcji (5.22). Ciśnienie tlenu nad miedzią wyliczamy z zależności (5.23), a stężenie tlenu możemy mieć z analizy chemicznej roztworu. Podstawiając te wartości do zależności (5.19), możemy wyznaczyć (w granicy) stałą równowagi reakcji (5.22). Wykorzystując dane literaturowe [31–44] wyznaczono granicę ilorazu $x_{[O]_{Cu}} / p_{O_2}^{0,5}$ przy $x_{[O]_{Cu}}$ zdążającym do zera. Przy opracowaniu danych spotkano się z dwoma przypadkami:

- Iloraz $x_{[O]_{Cu}} / p_{O_2}^{0,5}$ nie wykazywał wyraźnej zależności, a jego wartości były przypadkowo rozłożone wokół wartości stałej. W takim przypadku przyjmowano, że granica stosunku $x_{[O]_{Cu}} / p_{O_2}^{0,5}$ jest równa wartości średniej ze wszystkich wyników pomiarów.
- Iloraz $x_{[O]_{Cu}} / p_{O_2}^{0,5}$ wykazywał wyraźną zależność prostoliniową, co ilustruje rysunek 5.21.



Rys. 5.21. Zależność stosunku $x_{[O]_{Cu}} / p_{O_2}^{0,5}$ od stężenia tlenu rozpuszczonego w miedzi dla danych zawartych w pracy [42]

W tym przypadku wyniki pomiarów sugerują, że ich część została przeprowadzona w obszarze dwufazowym ciecz-$Cu_2O_{(s)}$. Taki obszar musi charakteryzować się stałością ciśnienia tlenu, a co za tym idzie stałością otrzymywanej SEM ogniwa. Analizy danych doświadczalnych oraz wyników obliczeń potwierdzają ten fakt, przy czym niewielkie odchyłki należy przypisać błędom eksperymentu. W tym konkretnym przypadku wyznaczone proste w obu zakresach pomiarowych są wyrażone zależnościami:

- dla pierwszego zakresu

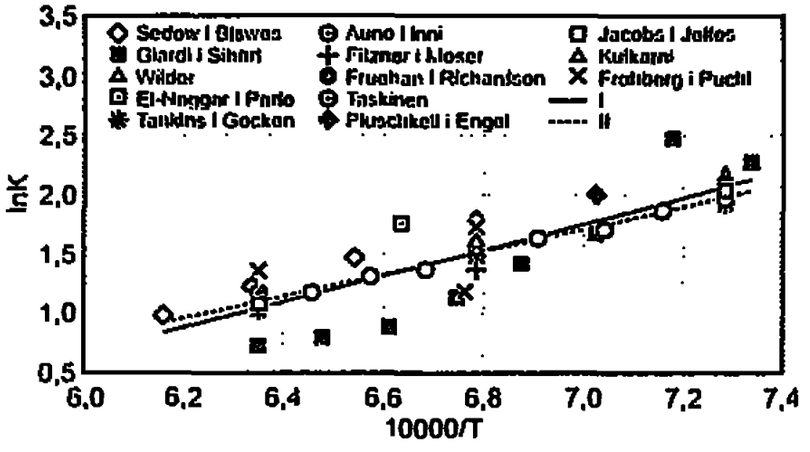
$$\frac{x_{[O]_{Cu}}}{p_{O_2}^{0,5}} = 7,211 \pm 0,378 + (0,00092 \pm 0,00062) \cdot x_{[O]_{Cu}} \qquad (5.30)$$

- dla drugiego zakresu

$$\frac{x_{[O]_{Cu}}}{p_{O_2}^{0,5}} = -0,391 \pm 0,868 + (0,00391 \pm 0,00038) \cdot x_{[O]_{Cu}} \qquad (5.31)$$

Z przedstawionej zależności dla pierwszego obszaru wynika, że graniczna wartość stosunku $x_{[O]_{Cu}} / p_{O_2}^{0,5}$ wynosi 7,211 ±0,378. Mając w ten sposób wyznaczone graniczne wartości stosunku $x_{[O]_{Cu}} / p_{O_2}^{0,5}$, możemy je przyrównać do stałej równowagi reakcji rozpuszczania się tlenu w ciekłej miedzi, przy założeniu, że naszym stanem odniesienia ($\gamma_{[O]_{Cu}} = 1$ dla $x_{[O]_{Cu}} \to 0$) jest roztwór nieskończenie rozcieńczony, w przypadku którego obowiązuje prawo Henry'ego. Z równań prostych wyznaczonych dla obu zakresów można wyznaczyć także punkt przejścia do obszaru dwufazowego.

Rysunek 5.22 ilustruje dopasowanie funkcji $\ln K_{[O]} = a + \frac{b}{T}$ do wielkości stałych równowagi wyznaczonych w sposób opisany powyżej.



Rys. 5.22. Zależność stałej równowagi reakcji rozpuszczania tlenu w miedzi od temperatury

Stosując metodę najmniejszych kwadratów, wyznaczono parametry zależności stałej równowagi od temperatury, przy czym jak widać z powyższego rysunku dane Taskinena [42] układają się bardzo blisko wyznaczonej prostej oznaczonej linią ciągłą.

Spośród wszystkich przeanalizowanych prac dotyczących badań nad właściwościami termodynamicznymi układu Cu-O, badania Taskinena zostały wykonane z uwzględnieniem największego zakresu temperatury i stężenia tlenu. Ponadto charakteryzują się spójnością wewnętrzną, stąd w dalszych obliczeniach wykorzystano ten zbiór danych jako najbardziej wiarygodny. Stałą równowagi reakcji rozpuszczania tlenu w miedzi wyznaczoną na podstawie danych Taskinena opisuje zależność (prosta oznaczona linią przerywaną):

$$\ln K_{[O]} = -4,9588 \pm 0,4429 + \frac{9525,2 \pm 716,6}{T} \tag{5.32}$$

Korzystając z zależności (5.23) i (5.32), możemy obliczyć współczynnik aktywności tlenu w miedzi:

$$\ln \gamma_{[O]} = -4,9588 + \frac{9525,2}{T} - \ln \frac{x_{[O]_{Cu}}}{P_{O_2}^{0,5}} \tag{5.33}$$

Logarytm współczynnika aktywności tlenu w miedzi opisano za pomocą wielomianu typu Redlicha–Kistera. Jeśli ograniczymy się tylko do dwóch członów wielomianu, to otrzymamy:

$$\ln \gamma_{[O]} = x_{Cu}^2 \left[L_{Cu\text{-}O}^0 + L_{Cu\text{-}O}^1 \left(3x_{Cu} - x_{[O]_{Cu}} \right) \right] \tag{5.34}$$

gdzie $L_{Cu\text{-}O}^i = a^i + b^i \cdot T$.

Ponieważ dla $x_{Cu} = 1$ współczynnik aktywności tlenu jest równy jedności na podstawie przyjętego założenia, to wobec tego musi być spełniona relacja:

$$L_{Cu\text{-}O}^0 = -3L_{Cu\text{-}O}^1 \tag{5.35}$$

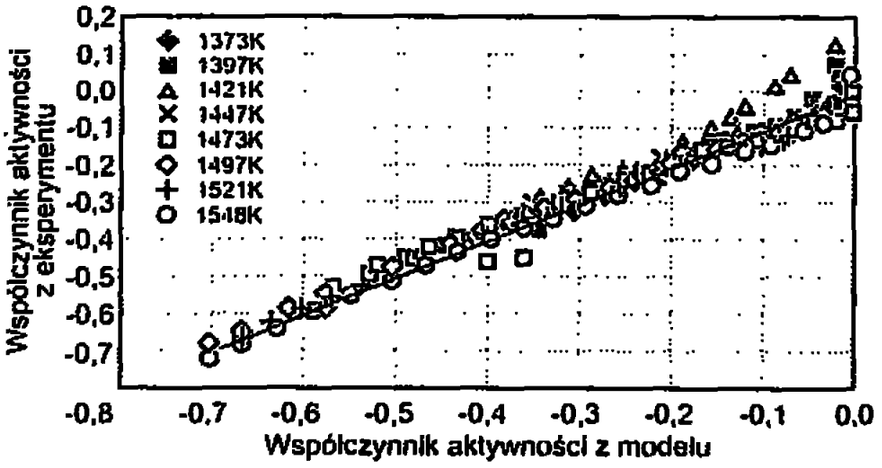
Po uwzględnieniu tej relacji uzyskujemy następującą zależność:

$$\ln \gamma_{[O]} = (a + bT) x_{Cu}^2 \cdot x_{[O]_{Cu}} \tag{5.36}$$

Dopasowanie punktów doświadczalnych do powyższej zależności za pomocą metody najmniejszych kwadratów prowadzi do wyznaczenia parametrów „a" i „b":

$$\ln \gamma_{[O]} = (-40,45887 + 0,0203647T) x_{Cu}^2 \cdot x_{[O]_{Cu}} \tag{5.37}$$

Rysunek 5.23 ilustruje dopasowanie punktów doświadczalnych do wyznaczonej funkcji (5.37).



Rys. 5.23. Porównanie dopasowania punktów doświadczalnych do zależności (5.35)

5.26. Współczynnik aktywności miedzi w układzie Cu-O

Współczynnik aktywności miedzi wyznaczamy z równania Gibbsa–Duhema, przy czym przyjmujemy, że stanem standardowym i stanem odniesienia jest czysta miedź:

$$x_{Cu}\, d\ln\gamma_{Cu} + x_{[O]_{Cu}}\, d\ln\gamma_{[O]_{Cu}} = 0 \tag{5.38}$$

Rozwiązaniem równania (5.38) przy uwzględnieniu zależności (5.37) jest:

$$\ln\gamma_{Cu} = (40,45887 - 0,0203647T)\left(x_{Cu}^3 - \frac{5}{2}x_{Cu}^2 + 2x_{Cu} - \frac{1}{2}\right) \tag{5.39}$$

5.27. Optymalizacja procesu rafinacji ogniowej miedzi

Niech domieszka miedzi $[Me]_{Cu}$ jest usuwana przez utlenianie:

$$[Me]_{Cu} + q/2[O]_{Cu} = (MeO_{q/2})_{żużel} \tag{5.40}$$

Współczynnik podziału domieszki pomiędzy żużel i miedź wynosi:

$$L_{Me}^{żużel/Cu} = \frac{\dfrac{(m_{Me})}{M_{\dot{z}}}\cdot 100}{\dfrac{[m_{Me}]}{M_{Cu}}\cdot 100} = \frac{M_{Cu}}{M_{\dot{z}}}\frac{(m_{Me})}{[m_{Me}]} \tag{5.41}$$

Niech masa początkowa miedzi wynosi 100 kg i zawiera z_0% domieszki, przy czym czynnik żużlotwórczy podawany jest na dwa sposoby:

- W pierwszym przypadku czynnik żużlotwórczy podajemy w jednej porcji, przy czym jego masa jest taka, że po zakończeniu procesu, stężenie domieszki Me zostanie obniżone do poziomu z_k%.
- W drugim przypadku czynnik żużlotwórczy dzielimy na porcje i po dodaniu jednej porcji i uformowaniu się żużla jest on ściągany z miedzi i dodawana jest następna porcja czynnika żużlotwórczego.

Naszym zadaniem jest rozstrzygnięcie, który ze sposobów jest bardziej efektywny. Masa miedzi przed procesem rafinacji wynosi:

$$M_{Cu}^{0} = 100 - z \tag{5.42}$$

Po dodaniu czynnika żużlotwórczego, przy równoczesnym natlenianiu kąpieli przez pewien czas, ustali się równowaga pomiędzy fazą metaliczną a żużlem i wówczas masa fazy metalicznej będzie równa:

$$M_{Cu} = M_{Cu}^{0} + [m_{Me}] \tag{5.43}$$

gdzie $[m_{Me}]$ – masa pozostałej w miedzi domieszki.

Natomiast masa żużla będzie równa masie powstałego tlenku domieszki ($MeO_{q/2}$) oraz masy dodanego czynnika żużlotwórczego:

$$M_{\dot{z}} = m^{0} + w(m_{Me}) \tag{5.44}$$

gdzie:

$$w = \frac{A_{MeO_{q/2}}}{A_{Me}},$$

A_{Me}, $A_{MeO_{q/2}}$ – masy atomowe domieszki i jej tlenku,

(m_{Me}) – masa metalu domieszki w żużlu.

Masa domieszki zawarta w miedzi przed rafinacją musi być równa sumie masy domieszki pozostałej w miedzi po procesie rafinacji oraz masy domieszki zawartej w żużlu:

$$(m_{Me}) + [m_{Me}] = z \tag{5.45}$$

Proporcję rozdziału domieszki pomiędzy żużlem i rafinowaną miedzią określa współczynnik podziału, który po uwzględnieniu równań (5.43), (5.44) i (5.45) przyjmuje następującą postać:

$$L_{Me}^{\text{żużel/Cu}} = \frac{\frac{p-[m_{Me}]}{M_{\pm}}\cdot 100}{\frac{[m_{Me}]}{M_{Cu}}\cdot 100} = \frac{M_{Cu}^{0}+[m_{Me}]}{m^{0}+w(z-[m_{Me}])}\,\frac{z-[m_{Me}]}{[m_{Me}]} \tag{5.46}$$

Ale $M_{Cu}^{0} >> [m_{Me}]$ oraz $m^{0} >> w(z-[m_{Me}])$ i stąd można przyjąć, że:

$$\frac{M_{Cu}^{0}+[m_{Me}]}{m^{0}+w(z-[m_{Me}])} \approx \frac{M_{Cu}^{0}}{m^{0}} = \alpha \tag{5.47}$$

Wobec tego zależność (5.46) przyjmuje postać:

$$L_{Me}^{\text{żużel/Cu}} = \alpha\,\frac{z-[m_{Me}]}{[m_{Me}]} \tag{5.48}$$

Z zależności (5.48) możemy obliczyć masę domieszki pozostałą w miedzi po procesie rafinacji:

$$[m_{Me}]_1 = \frac{\alpha}{L_{Me}^{\text{żużel/Cu}}+\alpha}\,z \tag{5.49}$$

Pozostała w rafinowanej miedzi masa domieszki Me jest proporcjonalna do masy początkowej z oraz odwrotnie proporcjonalna do współczynnika podziału $L_{Me}^{\text{żużel/Cu}}$. Wielkość ta zależy także od wartości parametru α.

Po ściągnięciu powstałego żużla i powtórzeniu poprzedniej procedury, to znaczy podaniu takiej samej ilości czynnika żużlotwórczego oraz natlenieniu kąpieli, ustali się równowaga, przy czym spełniony będzie warunek:

$$L_{Me}^{\text{żużel/Cu}} = \frac{M_{Cu}}{M_{\pm}}\,\frac{[m_{Me}]_1-[m_{Me}]}{[m_{Me}]} = \alpha\,\frac{[m_{Me}]_1-[m_{Me}]}{[m_{Me}]} \tag{5.50}$$

Z równania (5.50) można obliczyć masę domieszki Me po przereagowaniu czynnika żużlotwórczego z powstającym tlenkiem domieszki ($MeO_{q/2}$):

$$[m_{Me}]_2 = \frac{\alpha}{L_{Me}^{\text{żużel/Cu}}+\alpha}[m_{Me}]_1 = \left(\frac{\alpha}{L_{Me}^{\text{żużel}}+\alpha}\right)^{2} z \tag{5.51}$$

Postępując wielokrotnie w ten sam sposób, po n-tym podaniu czynnika żużlotwórczego otrzymamy miedź, w której masa domieszki Me będzie równa:

$$[m_{Me}]_n = \left(\frac{\alpha}{L_{Me}^{\text{żużel/Cu}} + \alpha} \right)^n z \tag{5.52}$$

Należy teraz rozstrzygnąć, który z dwóch sposobów podawania czynnika żużlotwórczego jest bardziej efektywny. Jeśli zamiast podawania porcjami, podamy jednorazowo całą masę czynnika żużlotwórczego o masie $n \cdot m^0$, to wówczas możemy napisać:

$$\frac{M_{Cu}^0}{n \cdot m^0} = \frac{\alpha}{n} \tag{5.53}$$

Wykorzystując zależności (5.49) i (5.53), określimy masę domieszki pozostałą w rafinowanej miedzi:

$$[m_{Me}]^0 = \frac{\alpha / n}{L_{Me}^{\text{żużel/Cu}} + \alpha / n} z \tag{5.54}$$

Jeśli $[m_{Me}]^0 > [m_{Me}]_n$, to będzie oznaczać, że dodawanie czynnika żużlotwórczego porcjami jest metodą bardziej efektywną. Warunek ten można zapisać w innej postaci:

$$\frac{1}{1 + n \cdot L_{Me}^{\text{żużel/Cu}} / \alpha} > \left(\frac{1}{1 + L_{Me}^{\text{żużel/Cu}} / \alpha} \right)^n \tag{5.55}$$

Warunek (5.55) jest równoważny relacji:

$$1 + n \cdot L_{Me}^{\text{żużel/Cu}} / \alpha < \left(1 + L_{Me}^{\text{żużel/Cu}} / \alpha\right)^n \tag{5.56}$$

Można łatwo sprawdzić, że nierówność (5.56) jest prawdziwa dla $n = 2$ i $n = 3$. Wobec tego możemy założyć, że prawdziwa jest nierówność dla $n - 1$:

$$1 + (n-1) \cdot L_{Me}^{\text{żużel/Cu}} / \alpha < \left(1 + L_{Me}^{\text{żużel/Cu}}\right)^{n-1} \tag{5.57}$$

Jeśli obie strony nierówności (5.57) pomnożymy przez $(1 + L_{Me}^{\text{żużel/Cu}} / \alpha)$, to prawdziwa będzie relacja:

$$\left(1 + L_{Me}^{\text{żużel/Cu}} / \alpha\right)\left(1 + (n-1) L_{Me}^{\text{żużel/Cu}} / \alpha\right) < \left(1 + L_{Me}^{\text{żużel/Cu}}\right)^n \tag{5.58}$$

Lewa strona relacji (5.58) może być przekształcona i wówczas otrzymamy:

$$1+n\cdot L_{Me}^{\text{żużel/Cu}}/\alpha+(n-1)\cdot\left(L_{Me}^{\text{żużel/Cu}}/\alpha\right)^2<\left(1+L_{Me}^{\text{żużel/Cu}}/\alpha\right)^n \tag{5.59}$$

Jeśli prawdziwa jest relacja (5.59), to tym bardziej zachodzi następująca nierówność:

$$1+n\cdot L_{Me}^{\text{żużel/Cu}}/\alpha<\left(1+L_{Me}^{\text{żużel/Cu}}/\alpha\right)^n \tag{5.60}$$

Oznacza to, że podawanie czynnika żużlotwórczego (rafinatora) porcjami jest metodą bardziej efektywną.

Dobrym przykładem potwierdzającym postawioną tezę, że podawanie czynnika rafinującego porcjami, po uprzednim usunięciu żużla, jest metodą efektywną, jest usuwanie z miedzi antymonu. Układ Cu-Sb jest roztworem wykazującym ujemne odstępstwo od prawa Roaulta, a graniczną wartość współczynnika aktywności antymonu można opisać równaniem [44]:

$$\ln\gamma_{Sb}^{0}=4{,}308-\frac{11\,310}{T} \tag{5.61}$$

Z zależności (5.61) wynika, iż w temperaturze 1200 °C graniczna wartość współczynnika aktywności antymonu w miedzi wynosi $3{,}4\cdot10^{-2}$, co świadczy o tym, że usunięcie antymonu z miedzi może być trudne.

Do usuwania Sb używa się sody (Na_2CO_3), która w wysokich temperaturach ulega rozkładowi:

$$Na_2CO_3 = Na_2O + CO_2 \tag{5.62}$$

Tlenek sodu tworzy z powstającym tlenkiem antymonu (SbO_3 lub Sb_2O_5) żużel, co można zapisać za pomocą równania:

$$[Sb]_{Cu} + 2{,}5[O]_{Cu} = \left(SbO_{2,5}\right)_{Na_2O\text{-}SbO_{2,5}} \tag{5.63}$$

Współczynnik podziału antymonu pomiędzy żużlem sodowym i miedzią wyraża równanie:

$$L_{Sb}^{\text{żużel/Cu}}=\frac{(\%Sb)_{\text{żużel}}}{[\%Sb]_{Cu}}=\frac{M_{Cu}}{M_{\text{żużel}}}\frac{(m_{Sb})_{\text{żużel}}}{[m_{Sb}]_{Cu}}=\frac{K(n)_{\text{żużel}}\gamma_{Sb}a_O^{2,5}}{[n]_{Cu}\gamma_{SbO_{2,5}}} \tag{5.64}$$

gdzie:

$(m_{Sb})_{\text{żużel}}$ – masa antymonu w żużlu sodowym $Na_2O - SbO_{2,5}$,

$[m_{Sb}]_{Cu}$ – masa antymonu zawarta w miedzi,

$M_{\text{żużel}}$ – masa żużla,

M_{Cu} – masa miedzi,

K – stała równowagi reakcji (5.63),

$[n]_{Cu}$ – suma moli składników fazy metalicznej w 100 g,

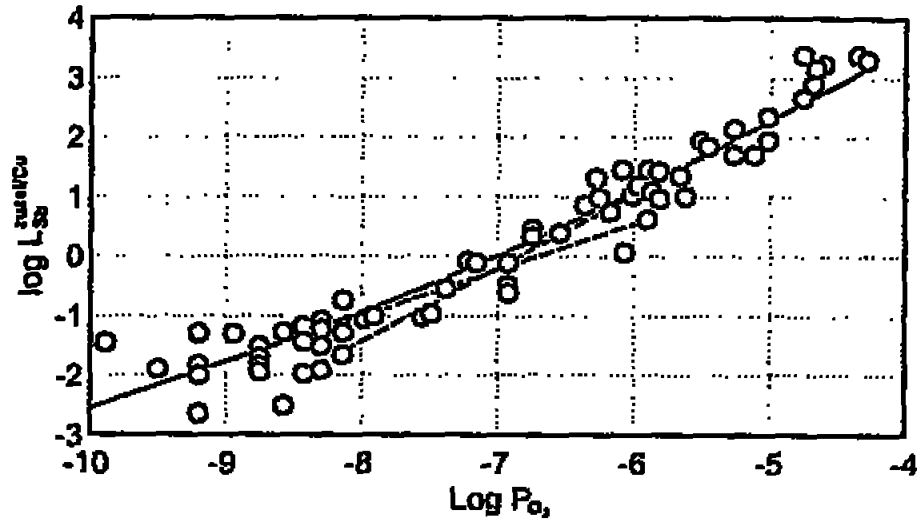
$(n)_{\text{żużel}}$ – suma moli składników fazy żużlowej w 100 g,

γ_{Sb} – współczynnik aktywności antymonu w fazie metalicznej,

$\gamma_{SbO_{2,5}}$ – współczynnik aktywności $AsO_{2,5}$ w żużlu sodowym $Na_2O - SbO_{2,5}$,

a_O – aktywność tlenu w rafinowanej miedzi.

Funkcja $\log(L_{Sb}^{\text{żużel/Cu}})$ nie jest liniową funkcją $\log(P_{O_2})$ w całym zakresie ciśnienia tlenu w układzie, co ilustruje rysunek 5.24. W przypadku relatywnie wysokich stężeń tlenu w miedzi (wysokiego ciśnienia tlenu w układzie), antymon występuje na +5 stopniu utlenienia. Natomiast w przypadku niższych ciśnień tlenu antymon występuje prawdopodobnie na +5 i +3 stopniu utlenienia.



Rys. 5.24. Zależność współczynnika podziału antymonu pomiędzy żużlem sodowym i miedzią w temperaturze 1200 °C [44]. Ciśnienie parcjalne CO_2 wynosi 0,1 MPa

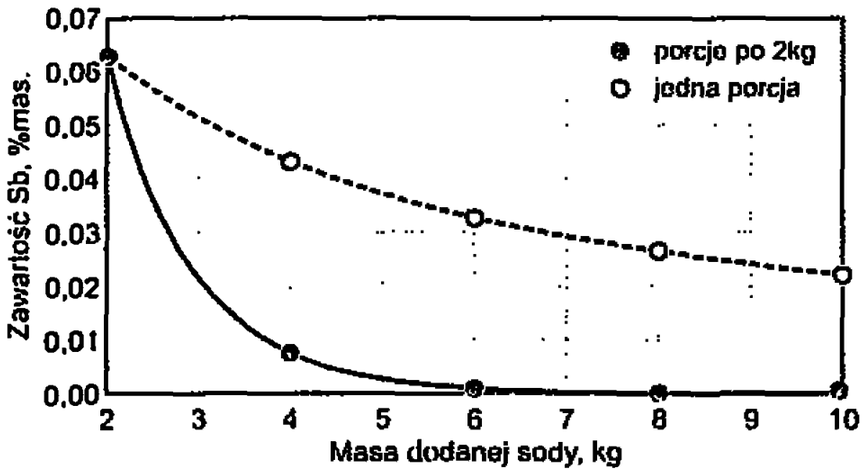
Zależność współczynnika podziału antymonu pomiędzy żużlem sodowym i miedzią a ciśnieniem tlenu wyraża zależność [44]:

$$L_{Sb}^{\text{żużel/Cu}} = 3{,}18 \cdot 10^{8} \cdot (P_{O_2}/\text{bar})^{1{,}25} + 7{,}68 \cdot 10^{4} \cdot (P_{O_2}/\text{bar})^{0{,}75} \qquad (5.65)$$

W praktyce przemysłowej rzadko dokonuje się pomiaru równowagowego ciśnienia tlenu nad kąpielą rafinowanej miedzi, natomiast tę wielkość można wyrazić za pomocą stężenia tlenu w miedzi. Wykorzystując zależności (5.32) i (5.37), można

obliczyć ciśnienie tlenu w zależności od jego stężenia w miedzi. Dzięki temu można wyznaczyć wartości $L_{Sb}^{żużel/Cu}$ z zależności (5.65).

Wykorzystując równania (5.52) oraz wartości $L_{Sb}^{żużel/Cu}$, obliczymy stężenie antymonu w rafinowanej miedzi po dodaniu węglanu sodu w jednej porcji lub w kilku porcjach. Wyniki obliczeń wskazują, że podawanie całej sody w jednej porcji jest znacznie mniej skuteczne, aniżeli dodawanie sody porcjami, czyli po wprowadzeniu pierwszej porcji sody (np. 2 kg sody na 100 kg rafinowanej miedzi) należy ściągnąć powstały żużel z rafinowanej miedzi, a następnie dodać następne 2 kg świeżej sody. Rysunek 5.25 ilustruje skuteczność tej metody w porównaniu z efektem osiąganym po jednokrotnym podaniu całej sody. W literaturze opisana jest metoda usuwania antymonu z miedzi [45] polegająca na przechodzeniu Sb z miedzi do żużla sodowego, którego strumień porusza się w przeciwnym kierunku niż strumień rafinowanej miedzi. Metoda ta zużywa trzykrotnie mniej żużla niż proces standardowy, przy czym stężenie antymonu w miedzi jest obniżane od 1500 ppm do poziomu 0,035 ppm.



Rys. 5.25. Porównanie efektywności usuwania antymonu z miedzi przez dodawanie sody porcjami (po 2 kg) i w jednej porcji. Obliczenia odnoszą się do miedzi zawierającej na początku rafinacji 1% antymonu i 0,8% tlenu [46]

Obliczenia wskazują, że opisana powyżej metoda rafinacji jest znacznie bardziej efektywna, bo użycie dziesięciokrotnie mniej żużla sodowego w porównywalnych warunkach powoduje obniżenie stężenia Sb do poziomu 0,0027 ppm.

Tabela 5.16 zawiera wartości współczynników podziału domieszek pomiędzy odpowiedni żużel i rafinowaną miedź. Podane w tabeli 5.16 zależności współczynników podziału domieszek miedzi pomiędzy żużlem sodowym a rafinowaną miedzią wskazują na to, że As, Sb, Sc i Te będą przechodzić do żużla sodowego. Natomiast Sn, Pb, Bi i Ni praktycznie nie będą przechodzić do takiego żużla.

Tabela 5.16

Zależność współczynników podziału domieszek pomiędzy żużel i rafinowaną miedź od ciśnienia tlenu wyrażonego w barach

Me	T/K	Żużel	$L_{Me}^{żużel/Cu}$	Źródło
As	1473	Na_2O-As_2O_5	$L_{As}^{żużel/Cu} = 1{,}69 \cdot 10^{11} \cdot P_{O_2}^{0,75}$	[44]
Sb	1473	Na_2O-Sb_2O_5	$L_{Sb}^{żużel/Cu} = 3{,}18 \cdot 10^{8} \cdot P_{O_2}^{1,25} + 7{,}68 \cdot 10^{4} \cdot P_{O_2}^{0,75}$	
Sn	1473 1473	$Na_2O - SnO_2$	$L_{Sn}^{żużel/Cu} = 3{,}41 \cdot 10^{6} \cdot P_{O_2}$	
Pb	1473	$Na_2O - PbO$	$L_{Pb}^{żużel/Cu} = 60{,}6 \cdot P_{O_2}^{0,5}$	
Bi	1473	$Na_2O - Bi_2O_3$	$L_{Bi}^{żużel/Cu} = 557 \cdot P_{O_2}^{0,75}$	
Ni	1473	$Na_2O - NiO$	$L_{Ni}^{żużel/Cu} = 23{,}6 \cdot P_{O_2}^{0,5}$	
Se	1473	$Na_2O - SeO_2$	$L_{Se}^{żużel/Cu} = 2{,}95 \cdot 10^{4} \cdot P_{O_2} + 6{,}31 \cdot 10^{-5} \cdot P_{O_2}^{-0,5}$	
Te	1473	$Na_2O - TeO_2$	$L_{Te}^{żużel/Cu} = 7{,}41 \cdot 10^{4} \cdot P_{O_2} + 4{,}73 \cdot 10^{-5} \cdot P_{O_2}^{-0,5}$	

5.28. Elektrorafinacja miedzi

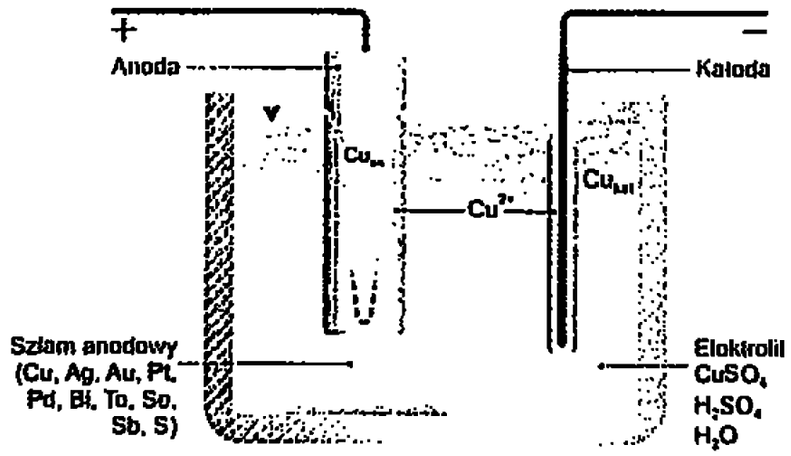
Elektrorafinacja polega na przejściu miedzi z anody do elektrolitu, którym jest roztwór $CuSO_4$-H_2SO_4-H_2O, a następnie selektywnym osadzeniu czystej miedzi na katodzie bez zanieczyszczeń anody. Proces ten zapewnia otrzymanie miedzi wolnej od zanieczyszczeń i izolację cennych zanieczyszczeń takich jak: Au, Ag, platynowce w szlamach anodowych. Pozostałe domieszki miedzi mogą również przechodzić do szlamów lub do elektrolitu.

Wydział elektrorafinacji miedzi otrzymanej ze źródeł wtórnych jest zazwyczaj dużo mniejszy aniżeli wówczas, gdy miedź otrzymuje się z surowców pierwotnych. W takich przypadkach chodzi bardziej o uzyskanie możliwie dużej produktywności rafinerii przy nieco mniejszej wydajności prądowej i dlatego bardzo często stosuje się proces PCR (Periodic Current Revers). Technologia ta polega na zastosowaniu dużych gęstości prądu (300–500 A/m^2), a zatem musi być stosowany prąd rewersyjny celem uniknięcia polaryzacji anodowej.

5.29. Zasada rafinacji elektrolitycznej miedzi

Zasadę procesu elektrorafinacji miedzi ilustruje rysunek 5.26. Każda anoda o grubości około 5 cm znajduje się w otoczeniu dwóch cienkich katod i *vice versa*. Katody

mogą być wykonane z czystej miedzi lub z blachy kwasoodpornej (Proces ISA). Pod wpływem przyłożonego napięcia anoda ulega roztwarzaniu, a powstałe kationy Cu^{2+} rozładowują się na katodzie. Domieszki anody mogą przechodzić do szlamów lub rozpuszczać się w elektrolicie.



Rys. 5.26. Schemat procesu elektrorafinacji miedzi

Niektóre z domieszek nic wydzielają się na katodzie, bo są bardziej szlachetne od miedzi z uwagi na swoje położenie w szeregu napięciowym (tab. 5.17). Nie mogą się wydzielić na katodzie także domieszki mniej szlachetne niż miedź, jeśli ich stężenia w elektrolicie są małe. Domieszki te zachowują się wówczas tak, jakby były bardziej szlachetne od miedzi, co wynika z równania Nernsta:

$$E_{Me} = E^0_{Me} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{Me}} \tag{5.66}$$

gdzie:

E^0_{Me} – potencjał standardowy,

$a_{Me^{z+}}$ – aktywność metalu domieszki w elektrolicie,

a_{Me} – aktywność metalu domieszki w katodzie.

Niskie stężenie zanieczyszczeń elektrolitu należących do tej ostatniej grupy utrzymuje się przez ciągłe wycofywanie części elektrolitu do oczyszczania, a zamiast niego dostarczanie elektrolitu już oczyszczonego od niepożądanych zanieczyszczeń. Przyłożenie stałego napięcia między anodą i katodą w elektrolicie $CuSO_4$-H_2SO_4-H_2O wywołuje następujące reakcje elektrodowe:

– przechodzenie miedzi z anody do elektrolitu w formie kationu Cu^{2+} z uwolnieniem dwóch elektronów

$$Cu^0_{anoda} = Cu^{2+} + 2e^- \qquad E^0 = 0{,}34\ V \tag{5.67}$$

- elektrony są przewodzone do katody przez źródło prądu,
- kationy miedzi zawarte w elektrolicie migrują do katody w wyniku przyłożonego napięcia pomiędzy anodą i katodą, na drodze dyfuzji oraz konwekcji,
- kationy miedzi rozładowują się na katodzie w myśl reakcji:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0_{katoda} \qquad E^0 = 0{,}34\ V \tag{5.68}$$

Całkowity efekt procesu sprowadza się do przeniesienia miedzi z anody do katody przy czym teoretycznie mógłby on przebiegać przy zerowym potencjale.

$$Cu^0_{anoda} \rightarrow Cu^0_{katoda} \tag{5.69}$$

Z uwagi na opór elektryczny elektrolitu, połączeń elektrycznych oraz źródła prądu, utrzymuje się napięcie pomiędzy anodą i katodą w wysokości około 0,3 V. Tabela 5.17 podaje standardowe potencjały niektórych zanieczyszczeń miedzi anodowej.

Tabela 5.17

Standardowe potencjały najważniejszych zanieczyszczeń miedzi anodowej

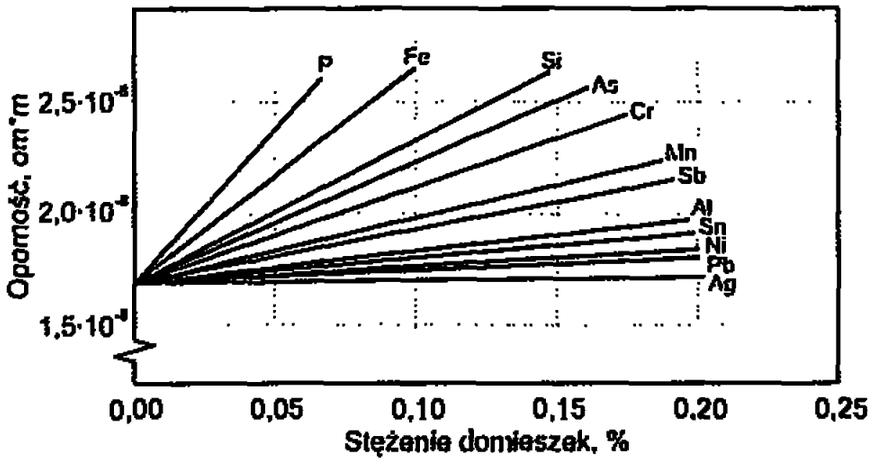
Reakcja elektrochemiczna	Potencjał, V
$Au^{2+} + 2e^- = Au$	1,350
$Ag^+ + e^- = Ag$	0,799
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0,340
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,000
$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	–0,126
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	–0,250
$Co^{2+} + 2e^- = Co$	–0,280
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	–0,440
$Li^+ + e^- = Li$	–3,030

Rafinowana miedź jest topiona i odlewana, przy czym powinna zawierać mniej niż 25 ppm zanieczyszczeń metalicznych oraz niewielkie ilości tlenu 200–350 ppm ($1\% = 10^4$ ppm).

Szczególnie szkodliwymi domieszkami są: As, Bi, Sb, Sc, Pb i Te. Domieszki te obniżają przewodność elektryczną (rys. 5.27) oraz podwyższają temperaturę rekrystalizacji miedzi.

Stężeń tych domieszek nie można obniżyć do odpowiednio niskiego poziomu podczas procesu rafinacji ogniowej, ponieważ tworzą z miedzią roztwory o silnie ujemnym odstępstwie od prawa Roaulta. Szczególnie As, Bi, Se i Te są domieszkami

wpływającymi bardzo silnie na podwyższenie oporności elektrycznej oraz temperatury rekrystalizacji miedzi. Z tego powodu stężenie tych domieszek w miedzi katodowej podlega bardziej radykalnemu ograniczeniu.



Rys. 5.27. Zależność oporność miedzi od zawartości domieszki [47]

Tabela 5.18 podaje dane dotyczące stężeń poszczególnych zanieczyszczeń w miedzi katodowej.

Tabela 5.18

Skład miedzi katodowej

Pierwiastek	Miedź katodowa
Cu	99,95–99,997%
O	<250 ppm
Ag	5–20 ppm
S	4–10 ppm
Ni	<4 ppm
Pb	<4 ppm
Fe	1–2 ppm
Sb	<2 ppm
As	<2 ppm
Bi	<1 ppm
Au	<0,1 ppm
Sn	<0,1 ppm
Zn	1–3 ppm

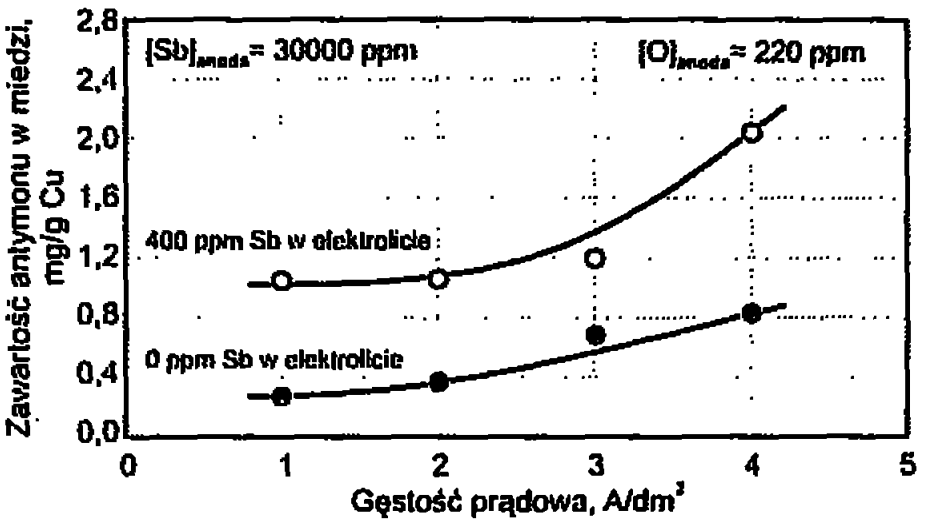
5.30. Zachowanie się zanieczyszczeń miedzi w procesie elektrorafinacji

Elektrorafinacja miedzi ma na celu usunięcie w możliwie największym stopniu zanieczyszczeń innych metali. Dąży się do tego, aby suma zawartości zanieczyszczeń metalicznych w miedzi katodowej nie przekraczała 25 ppm. Ponadto dodatkowo ogranicza się także wielkość stężeń poszczególnych zanieczyszczeń z uwagi na ich wyjątkowo negatywny wpływ na przewodność elektryczną czy też temperaturę rekrystalizacji.

Zachowanie się antymonu, arsenu i bizmutu w procesie elektrorafinacji miedzi.

Antymon może pojawić się podczas elektrorafinacji miedzi w dwóch formach. Może przechodzić z anody do elektrolitu, aby następnie wydzielić się na katodzie proporcjonalnie do jego stężenia oraz w postaci pływających szlamów głównie jako Sb_2O_3, a w mniejszym stopniu jako Sb_2O_5.

Jeśli elektrolit nie podlega oczyszczaniu to wraz z upływem czasu obserwuje się w przybliżeniu liniowy wzrost stężenia antymonu zarówno w elektrolicie, jak i w osadzie katodowym. W przypadku większych gęstości prądu ilość wydzielonego antymonu na katodzie bardzo szybko wzrasta, co ilustruje rysunek 5.28. Pływające szlamy nie rozpuszczają się zbyt szybko w elektrolicie, ale stwarzają niebezpieczeństwo innego typu, a mianowicie chętnie przywierają do powierzchni katod i w ten sposób powiększają stężenie antymonu w miedzi katodowej. Sb_2O_5 częściej przywiera do powierzchni katod i dlatego w większym stopniu zanieczyszcza miedź katodową.



Rys. 5.28. Zależność pomiędzy zawartością antymonu w miedzi katodowej i gęstością prądu [48]

Antymon przechodzi zarówno do szlamów opadających na dno wanny, jak również tych pływających oraz rozpuszcza się w elektrolicie. Rysunek 5.28 wskazuje na potrzebę oczyszczania elektrolitu z antymonu, tak aby jego stężenie nie przekroczyło

pewnego poziomu. Operacja oczyszczania elektrolitu odbywa się w sposób ciągły (*bleeding*) w wyniku wycofywania jego części celem oczyszczania, a zamiast niego wprowadzenia elektrolitu oczyszczonego. Osadzanie Bi, As i Sb na katodzie wymaga mniejszego napięcia niż dla miedzi i wobec tego tak długo, jak stężenie miedzi w elektrolicie jest wysokie, a stężenia Bi, As i Sb niskie, pierwiastki te nie osadzają się na katodzie. Wówczas ich obecność w miedzi katodowej wynika z mechanicznego uwięzienia szlamów i elektrolitu w osadzającej się miedzi. Natomiast domieszki te można osadzić na katodzie, jeśli stężenie miedzi w elektrolicie spadnie poniżej 20 kg/m^3 i jest to jeden ze sposobów oczyszczania elektrolitu.

Zachowanie się złota i platynowców w procesie elektrorafinacji miedzi.

Zarówno złoto jak i platynowce nie rozpuszczają się w elektrolicie. Metale te przechodzą do szlamów, które pozostają na powierzchni anody lub opadają na dno wanny elektrolitycznej. Szlamy są okresowo usuwane i stanowią surowiec do odzysku metali szlachetnych.

Zachowanie się srebra w procesie elektrorafinacji miedzi.

Rozpuszczalność srebra w stałej miedzi jest bardzo mała i dlatego przy jego większych zawartościach w miedzi anodowej występuje ono w formie przesyconego roztworu stałego. Większość badaczy sądzi, że srebro rozpuszcza się w elektrolicie równocześnie z miedzią [49, 50], przy czym jest ono natychmiast wytrącane do szlamów w wyniku następujących reakcji:

- cementacji za pomocą jonu miedzi(I) Cu^+,
- cementacji za pomocą zawiesiny miedzi metalicznej, która powstaje w wyniku reakcji $2Cu^+ = Cu + Cu^{2+}$,
- reakcji z selenkami i tellurkami miedzi w wyniku czego tworzą się selenki i tellurki srebra.

W szlamach występuje cały szereg związków srebra z selenem i tellurem, a mianowicie Ag_2Sc, AgSe oraz Ag_2Te_4 i Ag_2Te. Związki te powstają w wyniku reakcji jonów Ag^+ z selenkami i tellurkami miedzi, przy czym przechodzą one do szlamów w postaci sferycznych wydzieleń. Sądzi się, że jony miedzi jednowartościowej tworzą się w wyniku chemicznej rozpuszczalności tlenku miedzi:

$$Cu_2O + 2H^+ = 2Cu^+ + H_2O \tag{5.70}$$

Następnie musi się ustalić równowaga pomiędzy jonami miedzi jedno- i dwuwartościowej:

$$2Cu^+ = Cu + Cu^{2+} \tag{5.71}$$

Reakcja (5.70) jest odpowiedzialna za wzrost stężenia miedzi ponad dopuszczalny poziom. Proces oczyszczania elektrolitu polega między innymi na usunięciu wytworzonego w ten sposób nadmiaru jonów miedzi. Natomiast powstająca zawiesina meta-

licznej miedzi będzie cementować jony srebra. Wobec tego zdecydowana większość jonów Ag^+ podlega cementacji w pobliżu anody zgodnie z reakcjami:

$$Cu^+ + Ag^+ = Cu^{2+} + Ag \tag{5.72}$$

$$Cu + 2Ag^+ = Cu^{2+} + 2Ag \tag{5.73}$$

Z porównania zmiany energii swobodnej w przypadku obu reakcji wynika, że zachodzi przede wszystkim reakcja (5.72) [49].

Wycementowane srebro może tworzyć porowatą warstwę na anodzie, co powoduje zablokowanie części jej powierzchni. Niewielka część srebra przedostaje się jednak do przestrzeni katodowej i osadza się na katodzie. Osadzanie srebra może odbywać się na drodze mechanicznego przenoszenia szlamu z anody do katody lub na drodze elektrochemicznej. W opinii wielu badaczy dodatek jonów chlorkowych zmniejsza zawartość srebra na katodzie w wyniku wytrącania się chlorku srebra, co może przemawiać za elektrochemicznym charakterem mechanizmu osadzania się srebra na katodzie. Ten pogląd jest kwestionowany z uwagi na to, że rozpuszczalność AgCl wzrasta w obecności H_2SO_4 i Cu_2SO_4 i jest wyższa od równowagowego stężenia srebra wynikającego z procesu cementacyjnego.

Zachowanie się ołowiu i cyny w procesie elektrorafinacji miedzi.

Ołów i cyna tworzą siarczany $PbSO_4$, $Sn(OH)_2SO_4$, które są nierozpuszczalne w elektrolicie i przechodzą do szlamów.

Zachowanie się kobaltu, żelaza i niklu w procesie elektrorafinacji miedzi.

Co, Fe i Ni są położone w szeregu napięciowym poniżej miedzi i dlatego ich stężenie w elektrolicie jest utrzymywane na niskim poziomie. Obecność tych zanieczyszczeń w miedzi katodowej może wynikać z mechanicznego uwięzienia w osadzających się na miedzi katodowej szlamach i elektrolicie. Domieszki te rozpuszczają się w elektrolicie niemal kompletnie, dlatego elektrolit musi być okresowo także z nich oczyszczany, aby ich stężenie nie przekraczało dopuszczalnego poziomu.

Zachowanie się innych domieszek w procesie elektrorafinacji miedzi.

Domieszki rozpuszczone w anodzie mogą występować jako roztwory ciągłe lub związki (Cu_2Sc, Cu_3As, Cu_2S, NiO, Bi_2O_3, Sb_2O_3, PbO). Wiele metali tworzących roztwory ciągłe z miedzią zachowuje się jak metale szlachetne i przechodzi do szlamów. Jony zanieczyszczeń mogą w elektrolicie przechodzić na wyższy stopień utleniania, co jeszcze bardziej komplikuje zachowanie się powstających szlamów. Takim pierwiastkiem, który może zmieniać wartościowość po przejściu z anody do elektrolitu jest arsen, który utlenia się pod wpływem tlenu rozpuszczonego w elektrolicie.

$$As^{3+} + [O]_{elektrolit} = As^{5+} + [O^{2-}]_{elektrolit} \tag{5.74}$$

Sb i Bi rozpuszczają się w elektrolicie jako jony trójwartościowe, natomiast Ni i Pb jako jony dwuwartościowe. Tlen rozpuszczony w elektrolicie odgrywa bardzo ważną rolę w procesach zmiany wartościowości jonów oraz przy tworzeniu siarczanów i tlenków.

5.31. Zjawisko pasywacji anodowej

Nadmierna gęstość prądu powoduje pasywację anody w wyniku następującego mechanizmu. Ilość powstających kationów Cu^{2+} jest na tyle duża, że nie są w stanie opuścić rejonu anody i przez to powstaje nadmiarowe stężenie kationów Cu^{2+} w pobliżu tej elektrody. W konsekwencji zostaje przekroczony iloczyn rozpuszczalności siarczanu miedzi i dlatego wydziela się stały $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, który odkłada się na anodzie [51–54].

$$Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 5H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O \tag{5.75}$$

$$L_{CuSO_4} = [Cu^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \tag{5.76}$$

Powstała warstwa $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ zmniejsza powierzchnię czynną anody, co wywołuje jej pasywację. Zjawisko pasywacji anody może być przyspieszone w wyniku osadzenia się na anodzie warstwy szlamu tworzącego się z zanieczyszczeń anody. Pasywacji można uniknąć, jeśli gęstość prądowa zostanie ograniczona do 200–300 A/m^2 w zależności od ilości i rodzaju zanieczyszczeń anody. Wysoka temperatura elektrolitu podnosi rozpuszczalność $CuSO_4$, co zapobiega pasywacji anod. Jednakże liczne eksperymenty laboratoryjne oraz praktyka przemysłowa wskazują, że optymalną temperaturą do prowadzenia procesu elektrorafinacji jest 65 °C.

Wpływ różnych parametrów na pasywację anod można prześledzić na podstawie zależności, które opisują wyidealizowany proces elektrorafinacji miedzi.

Pasywacja anodowa w procesie elektrorafinacji może objawiać się z różną intensywnością. W skrajnym przypadku jest to nagły i duży wzrost napięcia między katodą i anodą nawet do wartości 0,5–0,7 V i większych, a niekiedy związane jest z tym zjawiskiem wydzielanie się tlenu. Drugą cechą, która wskazuje na wystąpienie zjawiska pasywacji jest pojawienie się na anodzie obszarów o powierzchni gładkiej, a nawet wypolerowanej. Obszary te jest bardzo łatwo odróżnić od otaczającej ich powierzchni, które są znacznie bardziej szorstkie. W wielu przypadkach pasywacja anod zachodzi na ograniczonych powierzchniach anod bez widocznego wzrostu napięcia. W celu określenia zakresu pasywacji można w sposób arbitralny wyróżnić kilka stopni intensywności procesu pasywacji:

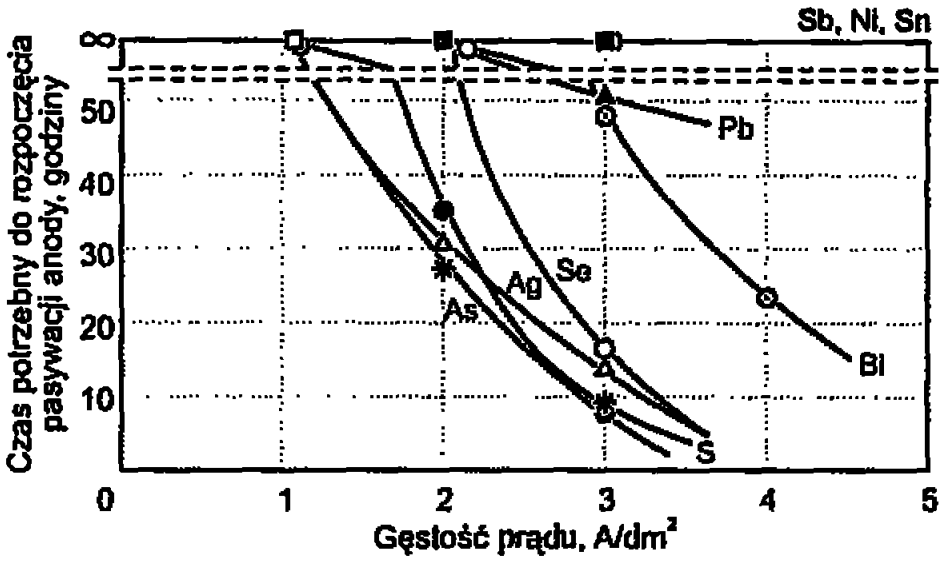
- brak oznak pasywacji;
- niska intensywność pasywacji, która charakteryzuje się tym, że anoda pokryta jest obszarami pasywacji (wypolerowanymi), przy czym powierzchnia pojedynczego wypolerowania nie przekracza 10 cm^2;

- średnia intensywność pasywacji objawia się wówczas, kiedy pojedyncze obszary wyblyszczeń są większe od 10 cm^2, a mniejsze od 100 cm^2;
- wysoka intensywność pasywacji jest wówczas, gdy co najmniej polowa powierzchni anody jest wyblyszczona.

5.32. Wpływ gęstości prądu na pasywację anod

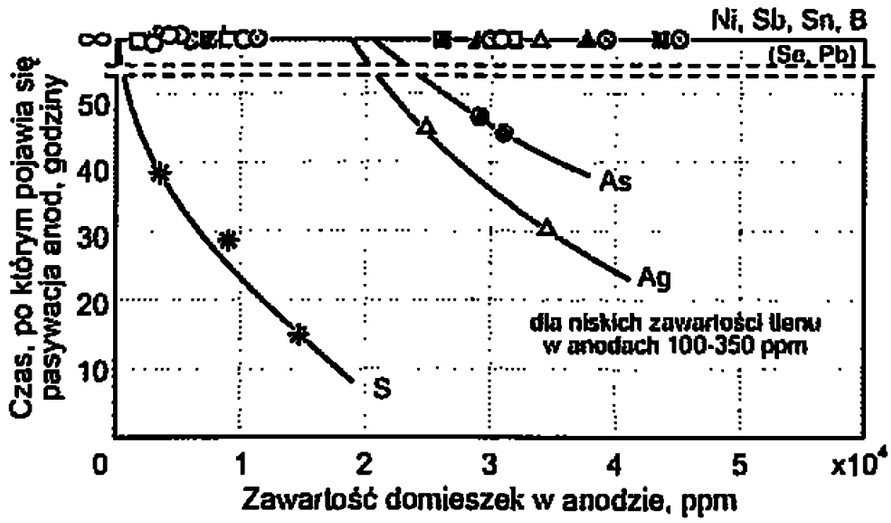
Wpływ gęstości prądu na polaryzację anod zawierających różne domieszki ilustruje rysunek 5.29.

Jak łatwo zauważyć wzrost gęstości prądu wpływa w istotny sposób na skrócenie czasu potrzebnego do wystąpienia procesu pasywacji w przypadku większości zanieczyszczeń anody. Jedynie Ni, Sb i Sn nic skracają czasu potrzebnego do wystąpienia procesu pasywacji w miarę podwyższania gęstości prądowej.



Rys. 5.29. Zależność czasu potrzebnego do rozpoczęcia procesu pasywacji anody od gęstości prądu [48]

Masa szlamów anodowych zależy od ilości zanieczyszczeń w anodzie oraz ilości tlenu rozpuszczonego w elektrolicie. Jeśli powstający szlam pozostaje na anodzie, wówczas opór elektryczny warstwy w najbliższym sąsiedztwie tej elektrody wzrasta. W takiej sytuacji napięcie elektryczne musi wzrosnąć, aby spowodować przepływ takiej samej ilości ładunków elektrycznych i wówczas mówimy o pasywacji anodowej wywołanej wzrostem oporu na przejściu anoda / elektrolit. Szlamy utworzone przez niektóre domieszki przyspieszają wystąpienie zjawiska pasywacji anodowej, co ilustruje rysunek 5.30.



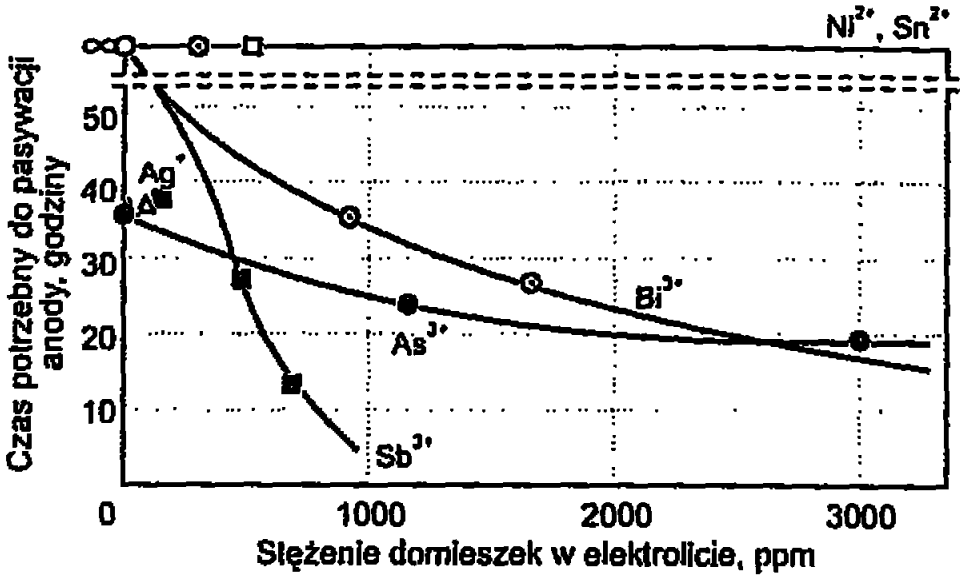
Rys. 5.30. Zależność między czasem, po którym występuje zjawisko pasywacji a stężeniem poszczególnych zanieczyszczeń w anodzie [48]

Takie domieszki anod jak Ni, Sb, Sn, Se lub Bi nie przyczyniają się do pasywacji anod. Natomiast arsen, siarka i srebro tworząc duże ilości szlamów, ułatwiają zachodzenie procesu pasywacji anod. W największym stopniu na proces pasywacji wpływa zawartość siarki w anodach, co jest dodatkowym argumentem za jej maksymalnym usunięciem przed odlaniem anod. Natomiast mimo podwyższonego poziomu ołowiu i selenu, które tworzą duże ilości szlamów, nie obserwuje się w tych przypadkach pasywacji anod. Przyczepność szlamów tworzonych przez te dwa pierwiastki do anod jest mała i dlatego bardzo łatwo odpadają od powierzchni anod, przechodząc do szlamów.

5.33. Wpływ stężenia zanieczyszczeń elektrolitu na czas pojawienia się pasywacji anod

Zanieczyszczenia występujące w elektrolicie mogą wpływać w różny sposób na przebieg procesu elektrorafinacji miedzi. Jedną z możliwości jest zachodzenie reakcji z innymi jonami przechodzącymi z anody do elektrolitu. Wpływ stężenia różnych zanieczyszczeń w elektrolicie na czas potrzebny do wystąpienia pasywacji anod pokazuje rysunek 5.31.

Nikiel i cyna na drugim stopniu utlenienia obecne w elektrolicie nie wpływają na czas potrzebny do wystąpienia procesu pasywacji. Natomiast obecność As, Bi i Sb bardzo skraca czas pojawienia się pasywacji. Również obecność srebra w elektrolicie powyżej stężenia 20 ppm może skrócić czas rozpoczęcia procesu pasywacji.



Rys. 5.31. Wpływ stężenia zanieczyszczeń w elektrolicie na czas potrzebny do wystąpienia zjawiska pasywacji anod [48]

5.34. Eliminacja zjawiska pasywacji

Okresowa zmiana kierunku płynięcia prądu jest techniką, która jest wykorzystywana w rafineriach stosujących wysokie gęstości prądu. Technika ta polega na okresowej zmianie kierunku płynięcia prądu. Pozwala to na powiększenie gęstości prądowej o 25% bez widocznych oznak pasywacji anod. Optymalne warunki otrzymuje się w następujących przypadkach:

Czas przepływu prądu (anoda / katoda) / Czas przepływu prądu (katoda / anoda) = = 20/1–30/1;

Czas trwania cyklu = 1/2–30 minut.

Jednakże jak wszystko, także ten wybieg ma swoją cenę, którą jest zwiększone zużycie energii elektrycznej. Zmiana kierunku prądu powoduje osadzanie się miedzi na anodzie – zmniejszanie koncentracji jonów Cu^{2+} i tym samym chwilowe usunięcie warunków do wydzielania się warstwy $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Po przywróceniu właściwego kierunku przepływu prądu obserwuje się mniejszą tendencję do pasywacji anody. Ta technika jest nieskuteczna w przypadku pasywacji spowodowanej przez tworzenie ścisłej warstwy na anodzie przez szlam. Technologia ta została wprowadzona dopiero w 10 rafineriach, co świadczy, że zwiększone zużycie energii elektrycznej odstrasza wielu producentów miedzi katodowej.

5.35. Rafinacja przemysłowa

Rafinacja przemysłowa zachodzi w elektrolizerach o takich wielkościach, że anody i katody w nich umieszczone mają rozmiary ~1 × 1 m. Anody są o grubości ~5 cm, a katody 1–3 mm. Wszystkie anody w jednej sekcji mają ten sam potencjał, a katody mają inny – niższy. Anody i katody są umieszczone przemiennie, przy czym zachowane są stałe odległości między nimi, co sprawia, że anody roztwarzają się ze stałą szybkością. Oczyszczony elektrolit $CuSO_4$-H_2SO_4-H_2O wpływa do wanny przez rurę, która wchodzi do wanny blisko dna. Natomiast elektrolit zanieczyszczony wypływa z wanny na jej drugim końcu i jest odprowadzany do oczyszczania. Anody ulegają stopniowemu ścienianiu w miarę zachodzenia procesu, przy czym po pewnym czasie są wyjmowane, tak aby nie dopuścić do ich urywania. To co z nich zostaje nazywa się złomem anodowym, który po opłukaniu topi się i odlewa w nowe anody. Na początku procesu katodami są cienkie blachy z czystej miedzi lub stali nierdzewnej, które ulegają pogrubieniu w miarę zachodzenia procesu elektrorafinacji. Katody usuwa się okresowo z elektrolizera i po przepłukaniu i oddzieleniu od podkładki (jeśli jest wykonana ze stali kwasoodpornej), miedź katodowa jest sprzedawana lub przerabiana na różne produkty. Proces roztwarzania anod trwa zazwyczaj do 28 dni, w zależności od ich wagi – cięższe anody roztwarzają się dłużej. Na jeden komplet anod przypada od 1–3 kompletów katod. Rozpuszczalne domieszki anod opuszczają elektrolizer wraz z elektrolitem i są usuwane w procesie oczyszczania elektrolitu. Nierozpuszczalne domieszki anod, czyli szlamy, albo opadają na dno wanny, albo przylegają do anod. Szlam ten jest usuwany w tym samym czasie co złom anodowy i przesyłany do odzysku Ag, Au, platynowców i innych metali.

5.35.1. Katody

Jak już wspominaliśmy, katody są wykonane z cienkiej blachy miedzianej albo ze stali nierdzewnej. Jeśli początkową katodą jest czysta miedź, to takie katody są albo sprzedawane, albo przerabiane na inne produkty. Obecnie coraz więcej rafinerii przeszło lub przechodzi na katody ze stali nierdzewnej. W takich przypadkach miedź katodowa jest zdzierana z podkładek stalowych za pomocą specjalnych maszyn.

5.35.2. Elektrolit

Tabela 5.19 zawiera skład elektrolitu do rafinacji miedzi, przy czym jego temperatura waha się w granicach 65–70 °C. Do elektrolitu dodaje się niewielkie ilości związków organicznych celem uzyskania gładkiej powierzchni osadu katodowego. Elektrolit cyrkuluje przez wannę z taką szybkością, aby cały elektrolit w wannie został wymieniony w ciągu 5–6 godzin.

Tabela 5.19

Skład elektrolitu

Składnik	Stężenie, $kg \cdot m^{-3}$
Cu	40–50
H_2SO_4	160–200
Cl	0,02–0,05
klej kostny	0,0001–0,001
tiomocznik	0,0001–0,0005

Cyrkulacja elektrolitu jest konieczna do:

- ogrzania elektrolitu,
- zapewnienia jednakowego stężenia w elektrolicie miedzi oraz w substancjach organicznych,
- oczyszczania elektrolitu.

5.36. Elektrolizery i połączenia elektryczne

Elektrolizery mają długość 3–6 m, zaś ich szerokość i głębokość są tak dobrane, aby można w nich umieścić anody i katody, natomiast na dole pozostawała wolna przestrzeń o wysokości 10–20 cm. Każdy elektrolizer posiada od 25 do 50 par anoda–katoda, połączonych równolegle. Elektrolizery są wykonane z betonu wyłożonego polichlorkiem winylu lub ołowiem zawierającym 6% Sb. Coraz częściej są stosowane elektrolizery odlane z mieszaniny betonu i polichlorku winylu, przy czym to tworzywo nawet po wielu latach nie jest skorodowane. Poszczególne elektrolizery są łączone w serie, przy czym do jednej serii należy 20–40 elektrolizerów. Połączenie w sekcje ma na celu uzyskanie warunków do efektywniejszej obsługi. Połączenie elektryczne pomiędzy elektrolizerami polega na tym, że łączy się anody jednego elektrolizera z katodami sąsiedniego. Praktycznie dokonuje się to w ten sposób, że anody jednego elektrolizera i katody sąsiedniego wspierają się na tej samej szynie miedzianej doprowadzającej prąd elektryczny. Szczególnie dużo uwagi poświęca się jakości połączeń pomiędzy anodami, katodami a odpowiednimi szynami doprowadzającymi prąd elektryczny. Zapewnienie dobrego kontaktu (o małej oporności) pomiędzy katodami / anodami a szynami minimalizuje straty energii elektrycznej i zapewnia równomierny rozdział energii elektrycznej pomiędzy pary katoda–anoda. Całkowity prąd przepływający przez wszystkie pary katoda–anoda w wannach wynosi 10 000–30 000 A.

Prąd stały do zasilania elektrolizerów otrzymuje się w wyniku prostowania prądu zmiennego za pomocą prostowników krzemowych.

W Polsce od roku 1991 rozpoczęto produkcję elektrolizerów z betonów żywicznych (żywice epoksydowe) wzmocnionych prętami z włókien szklanych. Betony te są odporne na działanie kwasu siarkowego i charakteryzują się małymi stratami cieplnymi.

5.37. Przebieg przemysłowego cyklu elektrorafinacji miedzi

Proces elektrorafinacji rozpoczyna się z chwilą włożenia do elektrolizera kompletu anod i katod po jego uprzednim oczyszczeniu. Za pomocą suwnicy lub specjalnego wózka taki komplet umieszcza się w elektrolizerze, przy czym odległości anoda–katoda są dokładnie ustalone za pomocą specjalnego wieszaka. Po włożeniu anod i katod oraz wpuszczeniu oczyszczonego elektrolitu można już podłączyć kompletną sekcję do prądu. Anody zaczynają się rozpuszczać, natomiast na katodach osadza się czysta miedź. W niektórych rafineriach co kilka dni wyjmuje się katody, które za pomocą specjalnych maszyn poddaje się rozciąganiu i prostowaniu. Gotowe katody wyciąga się z wanny elektrolitycznej po 7–14 dniach i w ich miejsce daje się nowe katody wykonane z czystej miedzi lub stali nierdzewnej. Otrzymane katody są przemywane, a następnie sprzedawane lub przerabiane na różne wyroby. Z jednego kompletu anod otrzymuje się od 1 do 3 kompletów katod. Taka procedura zapewnia to, że gotowa katoda nigdy nie zbliża się na określoną odległość do anody, która jest pokryta szlamem. Nie należy dopuścić do powstawania zwarć w elektrolizerach i dlatego są one sprawdzane, czy nie nastąpiło zwarcie anoda–katoda. Jeśli takie zwarcie nastąpiło (wykrywa się je za pomocą pomiaru natężenia pola elektrycznego lub za pomocą skanera na podczerwień, który wskazuje miejscowe przegrzania na katodzie w miejscu zwarcia), to wówczas taką katodę wyjmuje się z wanny, prostuje, jeśli jest ona krzywa, lub usuwa narost, który spowodował zwarcie, po czym wkłada się ją z powrotem. Należy podkreślić, że tego typu zwarcia nie tylko powodują straty prądu, ale także są przyczyną zanieczyszczania miedzi katodowej przez osadzający się na niej w takich wypadkach szlam. Elektrorafinacja jest kontynuowana przez 10–28 dni, tak aby 80–85% anody uległo rozpuszczeniu. Po wyjęciu resztek anod są one przemywane, a następnie topione i odlewane są z nich nowe anody. Elektrolit z opróżnionego elektrolizera jest przesyłany do filtracji i oczyszczania, natomiast szlamy są surowcem do odzysku metali szlachetnych (srebro, złoto i platynowce). Reasumując, można stwierdzić, że zasadniczym zadaniem elektrorafinacji jest uzyskanie czystej miedzi przy minimalnych nakładach energii.

5.38. Jakość miedzi katodowej

Wysoka czystość otrzymanych katod jest podstawowym warunkiem uzyskania dobrej ceny za sprzedawaną miedź. Na czystość otrzymywanych katod mają wpływ takie czynniki jak:

- Sposób rozmieszczenia w elektrolizerze katod i anod. Osady katodowe dobrej jakości otrzymuje się wówczas, gdy mamy proste anody i katody równomiernie rozłożone w elektrolizerze. Aby to osiągnąć, należy odlewać płaskie anody o tej samej wadze oraz okresowo prostować katody. Należy również formować zaczepy anod w ten sposób, aby anody zwisały pionowo. W takim przypadku będzie zachowana ta sama odległość pomiędzy anodami i katodami na całej ich długości.
- Warunki chemiczne takie jak skład elektrolitu, jego klarowność, poziom dodatków organicznych zapewniających gładką powierzchnię i małe, jednorodne ziarna miedzi, temperatura elektrolitu i szybkość jego cyrkulacji.

Najlepszą czystość katod otrzymujemy wówczas, kiedy są one gładkie i posiadają jednorodne i małe ziarna. Taka morfologia katod sprawia, że osadzająca się miedź nie zamyka w porach osadu katodowego elektrolitu lub szlamu. Parametry, których zachowanie jest warunkiem otrzymania takiej struktury osadu katodowego, to przede wszystkim zapewnienie stałej koncentracja kationów miedzi w pobliżu katody, właściwego stężenia substancji organicznych odpowiedzialnych za gładkość powierzchni i równomierne ziarno osadu katodowego.

Odpowiednia koncentracja jonów Cu^{2+} w pobliżu katod jest zapewniona wówczas, kiedy stężenie miedzi w elektrolicie wynosi 40–50 kg/m^3 i jest stała cyrkulacja elektrolitu w elektrolizerze. Właściwą koncentrację w elektrolicie odczynników organicznych otrzymuje się wówczas, gdy są one dodawane tuż przed wejściem elektrolitu do elektrolizera. Ponadto musimy unikać obecności szlamu w elektrolicie w pobliżu katod, zapewnić jednorodną temperaturę elektrolitu ~65 °C w najbliższym otoczeniu katod oraz odpowiednią jakość i strukturę katody podkładki. Cząstki stałe (szlamy) nie docierają do katod wówczas, gdy przepływ elektrolitu przez elektrolizer jest odpowiednio wolny, przy zachowaniu odpowiednich odległości anoda–katoda. W takich warunkach szlamy osadzają się na dnie wanny. Oprócz tego elektrolit jest filtrowany przed wejściem do elektrolizerów. Ruch stałych cząstek jest również kontrolowany przez utrzymywanie niskiej gęstości i lepkości elektrolitu. Zarówno gęstość elektrolitu, jak i jego lepkość mogą być obniżane na skutek zmniejszenia stężenia H_2SO_4, przy czym optymalne warunki uzyskuje się wówczas, gdy stężenie kwasu siarkowego wynosi około 160 kg/m^3. W wielu rafineriach świadomie utrzymuje się stężenie H_2SO_4 na nieco wyższym poziomie, ponieważ niskie stężenie H_2SO_4 powoduje spadek przewodnictwa, co musi prowadzić do zwiększonego zużycia energii elektrycznej.

Optymalne warunki zapewnia się przez ciągły dozór wanien i szybkie usuwanie powstałych zwarć między anodami i katodami.

5.39. Oczyszczanie elektrolitu

Niską zawartość zanieczyszczeń w elektrolicie uzyskuje się przez ciągłe oczyszczanie części elektrolitu. Polega to na stałym wycofywaniu części elektrolitu z jego

obiegu i usuwaniu z niego As, Bi, Sb, Co, Fe i Ni. Ponadto około 2% miedzi więcej rozpuszcza się w elektrolicie niż w tym samym czasie osadza się na katodach. Wynika to z chemicznej rozpuszczalności Cu_2O w elektrolicie (reakcja (5.61)). W trakcie oczyszczania elektrolitu usuwa się z niego prawie całą miedź. Konwencjonalny sposób usuwania szkodliwych zanieczyszczeń i nadmiarowej ilości miedzi polega na:

Cu – Elektrolizie wycofanego elektrolitu przy użyciu nierozpuszczalnych anod wykonanych ze stopu Pb-Sb, przy czym katody są wykonane z miedzi lub ze stali nierdzewnej. Osadzanie przeprowadza się w kilku etapach.

As, Sb, Bi – Elektrolitycznym osadzaniu As, Sb i Bi podczas drugiego i trzeciego etapu osadzania miedzi. Możliwe jest także usuwanie tych zanieczyszczeń za pomocą wymieniaczy jonowych, żeli lub węgla aktywnego.

Ni, Co, Fe – Krystalizacji siarczanów z odmiedziowanego i oczyszczonego elektrolitu po odparowaniu wody.

W efekcie otrzymuje się stężony kwas siarkowy, który jest zawracany do elektrolizy. Aby stężenie zanieczyszczeń w elektrolicie utrzymać na stałym poziomie, należy oczyszczać w ten sposób około 0,2 m^3 elektrolitu na 1 Mg miedzi katodowej.

5.40. Mechanizmy działania substancji aktywnych

Sądzi się, że działanie kleju kostnego polega na osadzaniu dużych kationów proteinowych w obszarach silnie wzrastających kryształów miedzi. Tak osadzone molekuły zwiększają opór elektryczny w tych regionach i tym samym zmniejszają intensywność osadzania się w nich miedzi, co wyrównuje powierzchnię katody.

Jeśli chodzi o działanie jonów chlorkowych i tiomocznika, to jego mechanizm nie został jak dotychczas dostatecznie objaśniony. Przypuszcza się jedynie, że osadzające się kationy Cu-Cl-tiomocznik tworzą aktywne miejsca osadzania dla miedzi według określonego schematu, który powoduje, że osad katodowy miedzi jest zwarty i tym samym gęsty. W czołowych hutach miedzi ilość dodawanych substancji aktywnych jest automatycznie kontrolowana na podstawie pomiaru aktualnego stężenia tych dodatków w elektrolicie.

Mimo że od dawna w elektrorafinacji miedzi stosuje się żelatynę (proste białko powstałe z gotowania kości zwierząt), tiomocznik (NH_2CSNH_2) oraz jony chlorkowe, to jednak brak jest precyzyjnej wiedzy na temat oddziaływania tych czynników na osad katodowy, strukturę osadu i związane z tym właściwości. Wielu autorów badało wpływ pojedynczych dodatków na charakterystykę osadu katodowego, natomiast bardzo niewielu uwzględniało wpływ obecności wszystkich trzech dodatków. Wiele badań ograniczało się do badań osadu katodowego Cu w zależności od ilości tych dodat-

ków podanych na początku procesu. Z drugiej strony wiadomo jest, że żelatyna (klej kostny) traci znaczną część swojej aktywności po dodaniu do elektrolitu na skutek degradacji tego białka spowodowanej oddziaływaniem kwasu siarkowego. Tiomocznik z kolei jest bardzo szybko zastępowany przez szereg zdegradowanych cząstek i kompleksów, włączając w to kationy z roztworu, co powoduje zmianę równowag pomiędzy $Cu^0/Cu^+/Cu^{2+}$. Jony chlorkowe z kolei są konsumowane w wyniku postępującej krystalizacji. Jest niezwykle ważne, aby wszystkie dodatki do elektrolitu były dodawane w sposób ciągły, ze względu na ciągłą wymianę części elektrolitu.

5.41. Temperatura elektrolitu

Elektrolit jest podgrzewany za pomocą pary wodnej (używa się nagrzewnic wykonanych z teflonu lub innego materiału nie reagującego z kwasem siarkowym) do 65°C. To wymaga znacznego nakładu energii, ale ma bardzo pozytywne skutki:

- podnosi przewodność elektrolitu przez co obniża się zużycie energii elektrycznej;
- obniża lepkość i gęstość elektrolitu, co sprawia, że elektrolit przepływa przez wannę równomiernie, a szlamy szybciej toną i nie pływają w elektrolicie;
- wzrasta rozpuszczalność $CuSO_4$ (rośnie iloczyn rozpuszczalności), co zapewnia dużą koncentrację jonów Cu^{2+} w otoczeniu katody bez niebezpieczeństwa wydzielenia się $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, a to pozwala unikać pasywacji anody;
- powiększa dyfuzyjność jonów Cu^{2+}, co zapewnia ich równomierną i wysoką koncentrację w pobliżu katody, a równocześnie przyspiesza reakcję osadzania się miedzi na katodzie.

Zbyt wysoka temperatura powoduje intensywne parowanie elektrolitu i wyższe straty ciepła.

5.42. Optymalizacja parametrów, które charakteryzują prąd przepływający przez elektrolizery

Zasadniczym czynnikiem wpływającym na intensywność, ale niestety także na czystość miedzi katodowej jest gęstość prądu przepływającego przez katodę. Duża gęstość prądu powoduje nierównomierny wzrost katody z tendencją do tworzenia się dendrytów. W konsekwencji elektrolit i cząsteczki szlamów są zamykane pomiędzy tymi dendrytami przez osadzającą się miedź, co sprawia, że czystość otrzymywanej miedzi nie jest zbyt wysoka, dlatego każda rafineria powinna indywidualnie dobrać gęstość prądu stosownie do swoich warunków.

Produkcja miedzi katodowej odbywa się z szybkością wprost proporcjonalną do gęstości przepływającego prądu „i" (amper/m^2), powierzchni katody S (m^2– po obu stronach) oraz wydajności prądowej η (%), co ilustruje równanie:

$$\frac{dM_{Cu}}{dt} = \frac{i \cdot S \cdot \eta}{8{,}4 \cdot 10^7}, \quad \text{Mg/h} \tag{5.77}$$

Dla całej rafinerii szybkość produkcji będzie równa wartości otrzymanej z równania (5.77) pomnożonej przez liczbę katod. Równanie (5.77) wskazuje, że maksymalizację produkcji można osiągnąć przez zwiększenie gęstości prądu oraz wydajności prądowej, ale duża gęstość prądowa ma niekorzystny wpływ na jakość osadu katodowego oraz przyspiesza pasywację anod.

5.43. Wydajność prądowa

Wydajność prądowa procesu elektrorafinacji jest wysoka i dochodzi do 97%. Pozostała ilość energii (ok. 3%) jest tracona w wyniku zwarć katoda–anoda, upływu prądu do gruntu oraz utleniania miedzi katodowej przez tlen rozpuszczony w elektrolicie i jony żelaza(III), które rozładowują się na katodzie do Fe(II), po czym utleniają się na anodzie do Fe(III). Zwarcia katoda–anoda występują wówczas, gdy następuje ich styk. Temu zjawisku zapobiegamy przez pionowe ustawienie katod i anod, dodatek substancji aktywnych powodujących wyrównanie powierzchni katod oraz kilkukrotną zmianę podkładek katodowych w przypadku tego samego kompletu anod. Straty spowodowane upływem prądu do gruntu wywołane są rozbryzgiem elektrolitu tworzącym ścieżki, przez które przepływa prąd i dlatego należy ograniczyć ten efekt. Reoksydacja miedzi katodowej jest ograniczona przez minimalizację absorpcji tlenu w elektrolicie. Ten efekt minimalizuje spokojny przepływ elektrolitu.

Zachowanie powyższych warunków w procesie elektrorafinacji powoduje wzrost wydajności prądu nawet do 98–99%.

Zużycie energii elektrycznej zależy w znacznym stopniu od wydajności prądowej, którą definiujemy następująco:

$$\eta = \frac{m_{rzecz.}}{m_{teor.}} = \frac{m_{rzecz.}}{n \cdot k \cdot i \cdot t} \tag{5.78}$$

gdzie:

m – masa osadu katodowego,
n – ilość wanien elektrolitycznych,
k – równoważnik elektrochemiczny,
i – natężenie prądu,
t – czas.

Wielkość energii zużywanej w procesie elektrorafinacji miedzi wynosi 300–400 kWh/Mg Cu.

Zużycie energii na tonę miedzi katodowej można zmniejszać przez podniesienie wydajności prądowej oraz obniżenie napięcia elektrycznego, co można osiągnąć w wyniku obniżenia oporu elektrycznego. Ciepło odpadowe w hucie jest bardzo często zużywane do podgrzewania elektrolitu, co obniża koszty procesu. Ciepło zużywane do podgrzewania elektrolitu jest minimalizowane przez lepszą kontrolę temperatury elektrolitu, lepszą izolację cieplną elektrolizerów oraz przykrycie ich folią. Natomiast ciepło potrzebne do stapiania złomu anodowego minimalizuje się przez zmniejszenie masy złomu anodowego.

5.44. Postęp w elektrorafinacji miedzi

Najbardziej spektakularnym osiągnięciem w procesie elektrorafinacji miedzi jest wprowadzenie katod wykonanych ze stali nierdzewnej, których żywotność ocenia się na co najmniej 20 lat. Wprowadzenie tej technologii daje duże oszczędności energii i w wielkości zatrudnienia, w porównaniem z procesem standardowym, gdzie katody są wykonywane z miedzi i są jednokrotnego użycia. Ponadto technologia ta pozwala na produkcję miedzi w najwyższym gatunku (LME Grade A). Technologia ta zyskuje sobie coraz większe uznanie i jest zastosowana w coraz większej liczbie zakładów.

Zasada procesu polega na tym, że katodę o grubości około 5 mm uzyskuje się w ciągu 7-dniowego cyklu produkcyjnego w wyniku osadzania się miedzi na podkładce ze stali nierdzewnej o grubości 3,25 mm. Krawędzie boczne podkładek są chronione przed osadzaniem się miedzi przez nakładanie plastykowych ochraniaczy, natomiast krawędzie dolne podkładek są woskowane. Dzięki tej technologii eliminuje się stanowiska pracy związane z przygotowaniem podkładek oraz usuwaniem zwarć katoda–anoda, które powstają w procesie tradycyjnym na skutek wyboczania się podkładek miedzianych. Natomiast wzrost wydajności prądowej (mniejsze odległości katoda–anoda) oraz zmniejszenie ilości złomu anodowego przyczyniają się do oszczędności energii.

Produktem tego procesu (ISA) są płyty miedzi oddzielone od katody matki za pomocą specjalnej maszyny. Te płyty są tak samo przerabiane jak katody konwencjonalne. Parametry takiego procesu zawiera tabela 5.20.

Katody otrzymane dzięki tej technologii odznaczają się lepszą jakością i czystością dzięki czemu spełniają wymagania Giełdy Londyńskiej dotyczące gatunku A (LME Grade A). Suma zanieczyszczeń metalicznych często nie przekracza 20 ppm.

Reasumując, można stwierdzić, że zaletami technologii ISA są:

- unikanie wytwarzania katod miedzianych;
- fakt, że katody ze stali zwisają pionowo i nie wypaczają się tak jak katody standardowe.

Tabela 5.20

Przykładowe parametry rafinerii elektrolitycznej stosującej proces ISA [55]

Rodzaj parametru	Wartość parametru zakładana / osiągnięta
Wielkość produkcji, Mg/rok	46 350 / 46 600
Liczba sekcji	11
Liczba wanien	264
Gęstość prądu, A/m^2	265
Wydajność prądowa, %	95 / 97,6
Waga anod, kg	320
Liczba anod w wannie	39
Cykl anodowy, dni	21
Złom anodowy, %	15 / 14
Liczba katod w wannie	38
Cykl katodowy, dni	7
Waga katody, kg	44
Powierzchnia osadzania Cu na jednej stronie katody, m^2	0,93
Liczba używanych podkładek, szt.	10032
Odległość środków anoda/katoda, mm	108
Odległość powierzchni czynnych katoda/anoda, mm	30,5
Wydajność maszyny zdzierającej osad katodowy, liczba katod/h	480

Pionowe ustawienie katod ma bardzo istotne znaczenie dla:

- czystości katod,
- ograniczenia zwarć anoda–katoda,
- osiągania wyższej wydajności prądowej.

Wymienione cechy są zachowane nawet w przypadku zastosowania wyższych gęstości prądowych i mniejszych odległości katoda–anoda. Oprócz tego nowa technologia pozwala na zastosowanie w większym stopniu mechanizacji. Technologia ISA jest wybierana do nowych instalacji. Natomiast stare rafinerie na razie sporadycznie korzystają z tego rozwiązania, bo jego wprowadzenie wiąże się z dużymi nakładami inwestycyjnymi.

5.45. Spadek napięcia pomiędzy katodą i anodą

Stwierdzono, że wzrostowi zawartości żelatyny w elektrolicie towarzyszy wzrost spadku napięcia pomiędzy katodą i anodą. Przeciwnie zachowują się jony chlorkowe,

które obniżają napięcie pomiędzy katodą i anodą. Ten spadek napięcia wahał się pomiędzy 145 a 250 mV.

Literatura

[1] Widawski E., Sauerwald F.: *Über die direkte Auftriebsmethode und die Dichte schmelzflüssiger Metalle, insbesondere von Eisenlegierungen bei Temperaturen bis 1600 °C*, Z. anorg. u. allgem. Chem., 192, 1930, 145–160

[2] Cahill J.A., Kirshenbaum A.D.: *The density of liquid copper from its melting point (1356 K.) to 2500 K and an estimate of its critical constants*, J. Phys. Chem., 66, 1961, 1080–1082

[3] El-Mehairy A.E., Ward R.G.: *A New Technique for Determination of Density of Liquid Metals: Application to Copper*, Trans. TMS-AIME, 227, 1963, 1226–1229

[4] Ruud C.O., Hepworth M.T., Fernandez J.M.: *Copper and Copper Alloy Density Measurement*, Metall. Trans. B, 6B, 1975, 351–352

[5] Pawlek F., Thielsch W., Wuth W.: *Der Einfluß von Temperatur und Legierungszusätzen auf die Oberflächenspannung von Silber*, Kupfer und Kupferlegierungen, Metall., 15, 1961, 1076–1078

[6] Lauermann I., Sauerwald F.: *Oberflächenspannungsmessungen an geschmolzenen Metallen.*, Z. Metallkde., 55, 1964, 605–612

[7] Naibic Ju.V., Jeremenko V.N., Fesenko V.V., Vasiliu M.J., Kiricenko L.F.: *Temperaturnaja zawisimost powerchnostnogo naprjazenija zidkoj medi*, Zurnal Fizicceskoj Chimii, 35, 1961, 694–695

[8] Soda H., McLean A., Miller W.A.: *Surface Tension Measurements of Liquid Copper Droplets in the Temperature Range 1000–1330 °C*, Trans. JIM, vol. 18, 1977, 445–454

[9] Keene B.J.: *Review of data for the surface tension of pure metals*, International Materials Reviews, 38, 1993, 157–192

[10] Harrison D.A., Yan D., Blairs S.: *The surface tension of liquid copper*, J. Chem. Thermodynamics, 9, 1977, 1111–1119

[11] Gans W., Pawlek F., Röpenack A.: *Einfluß von Verunreinigungen und Beimengungen auf Viskosität und Oberflächenspannung geschmolzenen Kupfers*, Z. Metallkde., 54, 1963, 147–153

[12] *Ullmann's Encyklopedia of Industrial Chemistry*, Edited by F. Thomas Campbell, Rudolf Pfefferkorn, James F. Rounsaville, vol. A7, 1986, Weinheim; New York, NY VCH

[13] LANDOLT-BÖRNSTEIN: *Zahlenwerte und Funktionen aus naturwissenschaften und technik*, IV 2b, Berlin, Springer-Verlag 1977, 639–648, 668–719

[14] Proceedings of World Conference on Copper Recycling, 3–4 March, 1997, Brussels, Belgium, International Copper Study Group

[15] Maeda M., Nakamura T., Nishimura Y.: *Copper recycling project in Japan*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 215–221

[16] Akimoto Y.: *Preceedings of World Conference on Copper Recycling*, 3–4 March 1997 Brussels, Belgium, International Copper Study Group

[17] Suzuki M., Nakajima A., Sadao Taya S.: *Recycling Scheme for Scrapped Automobiles in Japan*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 729–737

[18] Anderson C., Fayram T., Doolin M.: *The application of copper metallurgy in the recovery of secondary precious metals*, Proceedings of Copper 99 – Cobre 99 International Conference, vol. III *Electrorefining and Electrowinning of Copper*, Ed. J.E. Dutrizac, J. Ji and V. Ramachandran, The Minerals, Metals & Materials Society, 1999, 529–543

[19] Woerz H., Wallner J.: *Copper recycling Plant at Brixlegg (Austria)*, World Survey of Nonferrous Smelters, Phoenix, Arizona USA, 25–29 January 1988, 281–288

[20] Hanusch K., Bussmann H.: *Behavior and removal of associated metals in the secondary metallurgy of copper*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 171–188

[21] Sano H., Fujisawa T.: *Recovery of Copper from Cu_2O – Based Slag Used for Copper Scrap Recycling*, J.M. Toguri Symposium Fundamentals of Metallurgical Processing, Ed. G. Kaiura, C. Pickles, T. Utigard and A. Vahed, 2002, 405–413

[22] Hedlung L.: *Flexible Recycling with Boliden Technology*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 155–162

[23] Jia-Jun Ke, Rui-Yun Qiu, Chia-Yung Chen: *Recovery of Metal Values from Copper Smelter Flue Dust*, Hydrometallurgy, 12, 1984, 217–224

[24] Cramb A.W., Fruehan R.J.: *A New Low Temperature Process for Copper Removal from Ferrous Scrap*, Transactions of the ISS, November 1991, 61–68

[25] Iwase M., Tokinori K., Ohshita H.: *Separation of Copper from Solid Ferrous Scrap by Using Molten Aluminum*, Transactions of the ISS, July 1993, 61–66

[26] Iwase M., Tokinori K.: *A feasibility study for the removal of copper from solid ferrous scrap*, Steel Research 62(6), 1991, 235–239

[27] Monografia KGHM Polska Miedź, Lubin 1996

[28] Piret N.L.: *Critteria for Optimization of Recycling of Primary and Secondary Copper Smelter Dusts*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 189–214

[29] Tomita T., Sugitnoto M., Tomono M.: *Sumitomo process and Operation for Recovering Arsenic Trioxide from Arsenic Residue*, TMS-Paper A, 1984, 27–83
[30] Takeda Y., Ishiwata S., Yazawa A.: *Distribution Equilibria of Minor Elements between Liquid Copper and Calcium Ferrite Slag*, Trans. Japan. Inst. Metals, 24(7), 1983, 518–528
[31] Hallstedt B., Risold D., Gauckler L.J.: *Thermodynamic Assessment of the Copper--Oxygen System*, Journal of Phase Equilibria 15(5), 1994, 483–499
[32] Sedow H.P., Biswas A.K.: *Thermodynamic properties of oxygen in liquid cooper*, Proc. Australs. Inst. Metall. 245, 1973, 39–45
[33] Tankins E.S., Erthal J.F., Thomas M.K.: *The Thermodynamic Properties of Dilute Solutions of Oxygen in the Liquid Binary Cu-Ni Alloys*, J. Electrochemical Soc. 112(4), 1965, 446–450
[34] Girardi D.J., Sicbert C.A.: *Equilibrium in the Reaction of Carbon Dioxide with Liquid Copper from 1090 °C to 1300 °C*, Trans. AIME 188, 1950, 1168–1170
[35] Wilder T.C., *Direct Measurement of the Oxygen Content in Liquid Copper; the Activity of Oxygen in Dilute Liquid Cu-O Alloys*, Trans. AIME 236(7), 1966, 1035–1040
[36] Atkins P.W.: *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 2001
[37] Kulkarni A.D.: *The Thermodynamic Studies of Liquid Copper Alloys by Electromotive Force Method*, Metall. Trans., 4, 1973, 1713–1721
[38] Jacob K.T., Jeffes J.H.E.: *Thermodynamics of oxygen in liquid copper, lead and copper-lead alloys*, Trans. Inst. Min. Metall. 80, 1971, C32–C41
[39] Staffansson L.-I., Bentell L., Svensson I.: *The Influence of Selenium on the Oxygen Activity in Liquid Copper*, Scand. J. Metallurgy 3, 1974, 153–157
[40] Fitzner K., Moser Z.: *Activity of oxygen in dilute liquid Cu-O alloys*, Metals Technology 6(7), 1979, 273–275
[41] Freuhan R.J., Richardson F.D.: *The Activities of Oxygen in Liquid Copper and Its Alloys with Silver and Tin*, Trans. TMS-AIME 5, 1969, 1721–1726
[42] Taskinen P.: *Liquidus equilibria and solution thermodynamics in copper-rich copper-nickel-oxygen alloys*, Acta Polytech. Scand. Chem. Incl. Metall., Ser. No. 145, 1981, 1–45
[43] Plitschkell W., Engel H.-J.: *Über eine elektrochemische Methode zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Kupferschmelzen*, Z. Metallk. 56, 1965, 450–452
[44] Kojo I.V.: *The Thermodynamics of As, Sb, Cu, Bi, Pb, Ni, Se, Te, and Sn in the Fire-Refining of Copper by Sodium Carbonate*, Acta Polytechnica Scandinavica, Series No. 161, 1985, 1–48
[45] Hashimoto H., Tanahashi M., Sohn H.Y., Yamauchi C., Takeda K.: *A counter-flow batch process for refining copper using sodium carbonate slag*, Yazawa International Symposium, Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies, Volume I: *Materials Processing Fundamentals and New Technologies*, Ed. F. Kongoli, K. Itagaki, C. Yamauchi and H.Y. Sohn, 2003, TMS: 245–255
[46] Kucharski M., Rogóż K.: *Zastosowanie żużli sodowych w procesie rafinacji miedzi*, Konferencja naukowo-techniczna „Geologiczne, gospodarcze i społeczne znaczenie odkrycia złoża rud miedzi", Lubin, 26–28 września 2007, 418–432

[47] Pops H.: *The Metallurgy of Copper Wire*, http: //innovations.copper.org/metallurgy/wiremetallurgy. html, 1998–12–10

[48] Noguchi F., Itoh H., Nakamura T.: *Behaviour of anode impurities in copper electrorefining*, Proceedings of Copper 95 – Cobre 95 International Conference, Vol. III *Electrorefining and Hydrometallurgy of Copper*, Ed. Cooper W.C., Dreisinger D.B., Dutrizac J.E., Hein H., Ugarte G., The Metallurgical Society of CIM, 391–404

[49] Sędzimir J.: *Srebro w procesie elektrochemicznej rafinacji miedzi*, Rudy i Metale Nieżelazne, 25, 1980, 415–23

[50] Baltazar V., Caissey J.: *Electrorefining of copper anodes with high silver levels*, Proceedings of Copper 91 – Cobre 91 International Conference, vol. III *Hydrometallurgy Electrometallurgy of Copper*, Ed. Cooper W.C., Kemp D.J., Lagos G.E., Tan K.G., 30 th Annual Conference of Metallurgists of CIM, Pergamon Press, 329–340

[51] Sagojan L.: *Powedenie serebra pry elektroliticzeskom rafinirowanii medi*, Trudy Dnepropietr Chem. Technol. Inst. 6, 1958, 224–230

[52] Sędzimir J., Gumowska W.: *Pasywacja anod w procesie elektrochemicznej rafinacji miedzi*, Rudy Metale, 31, 1986, 383–86

[53] Sędzimir J., Gumowska W.: *Metodyka badania i sposoby ilościowego wyrażania podatności miedzi na pasywację w procesie elektrochemicznej rafinacji*, Rudy Metale, 31, 1986, 419–423

[54] Sędzimir J., Gumowska W.: *Passivation of anodes in the process of copper electrorefining*, Archives of Metallurgy, 34, 1989, 17–32

[55] Melrose S., Manion G., Locke N., Hail P.: *Modernisation of The Copper Tankhouse at IMI Rafiners Ltd, Walsall, United Kingdom incorporating the ISA Process Permanent Cathode Technology*, Metallurgical Processes for Early Twenty--First Century, Ed. Sohn H.Y., The Minerals, Metals & Materials Society, 1994, 183–93

Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału

Tankins E.S., Beck W.: *Zur Thermodynamik verdünnter Lösungen von Sauerstoff in geschmolzenen Kupfer-Kobalt-Ligierungdn*, Z. Metallkde, Bd. 58 (H.10), 1967, 721–724

Osterwald J., Reimann G., Stichel W.: *Über die Sauerstoffaktivität in flüssigem Kupfer*, Z. physic. Chem. Neue Folge, Bd 66 (Heft 1–3), 1969, 1–7

El-Naggar M.M.A., Parlee N.A.D.: *The Free Energy of Solution of Oxygen in Liquid Copper by a Solid Copper by a Solid Electrolytic Cell Technique*, vol. 1, October 1970, 2975–2977

Nanda C.R., Geiger G.H.: *The thermodynamics of Oxygen in Molten Copper Cu-Sn, and Cu-Ag Alloys*, Metall. Trans., vol. 1, May 1970, 1235–1243

Thompson W.T., Tarassoff P.: *Determination of oxygen in copper with an emf probe*, Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 10(4), 1971, 315–321

Fischer W.A., Janke D.: *Die Frein Reaktionsenthalpien der Auflösung von Sauerstoff in Kupfer-Nickel, Kupfer-Kobalt und Kupfer-Eisen –Schmelzen*, Z. Metallkde., Bd. 62 (H.10), 1971, 747–751

Tankins E.S., Gokeen N.A.: *Thermodynamic Properties of Dilute Solutions of Oxygen in Liquid Ag-Cu, Ag-Sn, and Cu-Sn Systems*, High Temperature Science 4, 1972, 393–404

Biswas A.K., Seow H.P.: *The thermodynamic properties of oxygen in liquid copper--iron alloys*, Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 12(3), 1973, 257–264

Sigworth G.K., Elliott J.F.: *The thermodynamics of dilute liquid copper alloys*, Canadian, Metallurgical Quarterly, vol. 13(3), 1974, 455–461

Moser Z., Fitzner K.: *Zastosowanie stałych elektrolitów do określenia własności termodynamicznych układu Cu-O*, Rudy Metale, 20(11), 1975, 510–513

Moser Z., Fitzner K.: *EMF Measurements Involving Solid Electrolytes in the Cu-O System*, Bulletin de L'Académie Polonaise des Sciences, Série des ciences techniques, vol. XXIV, No. 3, 1976, 7–12

Janke D.: *Elektrolytische Desoxydation von Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Slberschmelzen*, Z. Metallkde., Bd. 69 (H.5), 1978, 302–307

Jones D.G., Philipp D.H.: *Arsenic activity in copper at 1100 °C*, Inst. Min. Metall., Trans. Sect. C, vol. 88, 1979, C7–C10

Hytönen P., Taskinen P.: *Activity of oxygen in Dilute Cu-Ni and Cu-Sb Alloys*, Scand. J. Metallurgy, vol. 8, 1979, 123–127

Taskinen P., Hiltunen H.: *Thermodynamics of Oxygen in Dilute Cu-Bi Alloys at 1100–1200 °C*, Scand. J. Metallurgy, vol. 8, 1979, 39–42

Lynch D.C.: *Activity of Arsenic in Copper*, Met. Trans. B, vol. 11B, 1980, 623–629

Frohberg M.G., Puchi F.: *Die Messung der Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdrucke sauerstoffhaltiger Kupferschmelzen*, Erzmetall, 33(5), 1980, 264–270

Kemori N., Katayama I., Kozuka Z.: *Thermodynamic Study of Oxygen In Liquid Copper*, Trans JIM, vol. 21, 1980, 276–284

Taskinen P., Niemlä J.: *Thermodynamics of liquidus equilibria in copper-bismuth alloys at 700–1100 °C*, Scand. J. Met. 10, 1981, 195–200

Kayahara Y., Ono K., Oishi T., Moriyama J.: *Thermodynamic Study of the Liquid Cu-O System*, Transactions of the Japan Institute of Metals, vol. 22(7), 1981, 493–500

Taskinen P.: *Thermodynamic Studies on Arsenic-Oxygen and Selenium-Oxygen Interactions in Molten Copper*, Thermochemica Acta 59, 1982, 193– 198

Hibbard W.R.: *The Extractive Metallurgy of Old Scrap Recycle*, Metall. Trans. B, vol. 13B, June 1982, 135–139

Itagaki K., Yazawa A.: *Thermodynamic Evaluation of Distribution Behaviour of Arsenic in Copper Smelting*, Transactions of the Japan Institute of Metals, vol. 23(12), 1982, 759–767

Goyal P., Joshi S.V., Wang J.: *Porous Plug Gas Injection in Anode Refining Furnaces*, *Journal of Metals*, December 1983, 52–58

Kojo I.V., Taskinen P., Lilius K.: *Thermodynamics of antimony, arsenic and copper in Na_2CO_3-slags at 1473 K*, Erzmetall 37 (1), 1984, 21–26

Nakamura T., Naguchi F., Ueda Y., Kusakabe T.: *Removal of impurities in crude copper by Na_2CO_3 flux*, J. of Min. Met. Inst. Japan 100, 1984, 675–680

Neumann J.P., Zhong T., Chang Y.A.: *The Cu-O (Copper-Oxygen) System*, Bulletin of Alloy Phase Diagram, vol. 5(2), 1984, 136–210

Harris R.: *Vacuum Refining Copper Melts to Remove Bismuth, Arsenic, and Antimony*, Metall. Trans. B, vol. 15B, June 1984, 251–257

Taskinen P.: *Thermodynamics of Liquid Copper-oxygen Alloys at 1065–1450 °C*, Scandinavian Jurnal of Metallurgy 13, 1984, 75–82

Walqui H., Seetharaman S., Staffansson L.-I.: *Effect of Arsenic on the Activity of Oxygen Dissolved in Dilute Liquid Copper Solutions*, Metall. Trans. B, 16B, 1985, 339–344

Nakamura T., Noguchi F., Ueda Y.: *Fire Refining of Crude Copper by Alkaline Carbonate Fluxes*, Symposium Proceedings, Metallurgical Review of MMIJ, vol. 3, No. 2, November 1986, 102–116

Wypartowicz J., Fitzner K.: *Effect of Arsenic on the Activity of Oxygen in Liquid Copper*, Z. Metallkde. 77, 1986, 103–106

Yazawa A., Takeda Y.: *Dissolution of Arsenic and Antimony in Slags*, Metallurgical Review of MMIJ, vol. 3, No. 2, November 1986, 117–129

Takeda Y., Riveros G., Park Y.-J., Yazawa A.: *Equilibria between Liquid Copper and Soda Slag*, Transactions of the Japan Institute of Metals, vol. 27(8), 1986, 608–615

Riveros G., Park Y.-J., Takeda Y., Yazawa A.: *Distribution Equilibria of Arsenic and Antimony between Na_2CO_3-Na_2O-SiO_2 Melts and Liquid Copper*, Material Transactions, JIM, vol. 28, No. 9, 1987, 749–756

Jiang X.H., Lynch D.C., Davenport W.G.: *The influence of the Ternary Interaction Parameter ε_{Bi}^{Fe} on the Activity of Bismuth in Molten Copper*, Metall. Trans. B, vol. 19B, 1988, 427–432

Yamauchi C., Fujisawa T., Goto S., Fukuyama H., Matsuda K.: *Determination of the Thermodynamic Properties Controling the Distribution Ratio of Sb between Sodium Oxide-Base Slag and Molten Copper*, J. Japan. Inst. Metals, vol. 53(4), 1989, 407–414

Stapurewicz T.T., Themelis N.J.: *Removal of Antimony from Copper by Injection of Soda Ash*, Met. Trans. B, 21B, 1990, 967–976

Jiao Q., Carissimi E., Poggi D.: *Removal of antimony from copper by soda ash injection during anode refining*, Proceedimgs of the Copper 91 – Cobre 91 International Symposium, vol. IV, August 18–21, 1991, Ottawa, Ontario, Canada, 341–357

Bussmann H.: *Reprocessing of copper alloy scrap in a modified converter process*, Proceedings of the Conference Copper 91 – Cobre 91, vol. IV, 1991, 321–326

Mast E.D., Palumbo E., Gendron D.: *Injection matting process – a sample preparation method for electronic scrap*, Proceedings of the Conference Copper 91 – Cobre 91, vol. IV, 1991, 327–339

Tobback H.: *The challenge for recycling*, Proceedings of the Conference Copper 91 – Cobre 91, vol. IV, 1991, 313–320

Oishi T., Nishi T., Ono K.: *Removal of trace amounts of gaseous elements from liquid copper*, Proceedings of the Conference Copper 91 – Cobre 91, vol. IV, 1991, 445–458

Fujisawa T., Fukuyama H., Kato T., Ikitsu Y., Yamauchi C.: *Solubilities of CO_2 and Redox Equilibria of Sb and As in $NaO_{0.5}$-SbO_m and $NaO_{0.5}$-AsO_m Melts*, Material Transactions, JIM, vol. 33, No. 7, 1992, 683–690

Fukuyama H., Fujisawa T., Yamauchi C.: *Elimination of As, Sb, Sn or Fe from Molten Copper by Using Na_2CO_3 slag*, First International Conference on Processing Materials for Properties, Ed. H. Henein and T. Oki, The Minerals & Materials Society, 1993, 377–380

Swayn G.P., Robilliard K.R., Floyd J.M.: *Applying Ausmelt Processing to Complex Copper Smelter Dusts*, JOM, August 1993, 35–38

Fukuyama H., Fujisawa T., Yamauchi C.: *Removal of Antimony and Arsenic from Molten Copper by Sodium Carbonate Slag Treatment*, Metallurgical Processes for Early Twenty-First Centry, Ed. H.Y. Sohn, The Minerals, Metals & Materials Society, 1994, 443–452.

Fukuyama H., Wada E., Fujisawa T., Yamauchi C.: *Interaction Parameter of Oxygen on Iron In Molten Copper and Distribution Ratio of Iron between $NaO_{0.5}$-CO_2-$FeO_{1.5}$ Slag and Molten Copper*, J. Japan Inst. Metals, vol. 58(2), 1994, 176–181

Dalmijn W.L., van Houwelingen J.A.: *New developments in the processing of the non ferrous metal fraction of car scrap*, Third International Conference on Processing Materials for Properties, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, The Minerals & Materials Society, 1995, 739–750

Nyman B., Yllö R., Lantto T.: *Innovative copper recovery by Outokumpu's technology*, Proceedings of Copper 95 – Cobre 95 International Conference, Volume III *Electrorefining and Hydrometallurgy of Copper*, Ed. W.C. Cooper, D.B. Dreisinger, J.E. Dutrizac, H. Hein, and G. Ugarte, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 665–678

Mounsey E.N.: *Economic and Technical Evaluation of Ausmelt Process Systems for Copper Bearing Materials*, Proceedings of Copper 95 – Cobre 95 International Conference, vol. IV. *Pyrometallurgy of Copper*, Ed. W.J. (Pete) Chen, C. Diaz, A. Luraschi and P.J. Mackey, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 189–204

Prado F.G., Prado F.L.: *Secondary copper smelter dust an economical and environmentally friendly reclamation*, Third International Conference on Processing Materials for Properties, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, The Minerals & Materials Society, 1995, 831–840

Hino J., Kawbata T., Miyamoto K., Yamaki T.: *Removal and recovery of minor elements in copper smelting*, Proceedings of Copper 95 – Cobre 95 International Conference, vol. III *Electrorefining and Hydrometallurgy of Copper*, Ed. W.C. Cooper, D.B. Dreisinger, J.E. Dutrizac, H. Hein, and G. Ugarte, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 617–627

Kim J.Y., Lajoie S., Godbehere P.: *Characterization of copper smelter dusts and its effect on metal recovery*, Proceedings of the International Symposium on Waste Processing and Recycling in Mineral and Metallurgical Industries II, Vancouver, British Columbia, August 20–24, 1995, 221–234

Tailoka F., Fray D.J.: *Use of PVC as a chlorination agent in the Recycling of Metals*, EPD Congress 1997, Ed. B. Mishra, The Minerals, Metals & Materials Society, 1997, 475–493

Asai K., Kawasaki Y., Hino J.: *Copper recycling from industrial waste by matte smelting*, EPD Congress 1997, Ed. B. Mishra, The Minerals, Metals & Materials Society, 1997, 523–532

Sofra J., Mounsey E.N., Piret N.L.: *The economic and environmental benefits of Ausmelt technology in secondary copper smelting and converting*, EPD Congress 1997, Ed. B. Mishra, The Minerals, Metals & Materials Society, 1997, 339–348

Nolte A.: *Metallurgical Utilization of Reusable Products from the Recycling Industry in a Secondary Copper Smelter*, EPD Congress 1997, Ed. B. Mishra, The Minerals, Metals & Materials Society, 1997, 377–400

Spitz A., Spitz R.A., Saltzburg M.: *Copper from copper bearing strap: A moving target*, EPD Congress 1997, Ed. B. Mishra, The Minerals, Metals & Materials Society, 1997, 357–361

Lupi C., Pilone D.: *Experimental method for direct electrorefining of both copper and copper alloy scrap*, EPD Congress 1998, Ed. B. Mishra, The Minerals, Metals & Materials Society, 1998, 427–432

Hatano T.: *Desulfurization Behavior of Molten Copper Alloy by a Soda Ash*, Metall. Materials Trans. B, vol. 29B, 23–29

Yoshida T., Tateiwa H., Tanno F., Kahata M., Seto H.: *Cu recycling from low Cu containing waste*, Proceedings of the "REWASS'99 – Global Symposium on Recycling Waste Treatment and Clean Technology", vol. II, held in San Sebastian, Spain, September 5–9, 1999, Ed. I. Gaballach, J. Hager, R. Solozabal, A publication of The Minerals, Metals & Materials Society, 1999, 1799–1806

Jha A., Vidales B., Sale F.R.: *Physical Chemistry of removal of copper from molten steel using molten sulphide salts*, Proceedings of the "REWASS'99 – Global Symposium on Recycling Waste Treatment and Clean Technology", vol. II, held in San Sebastian, Spain, September 5–9, 1999, Ed. I. Gaballach, J. Hager, R. Solozabal, A publication of The Minerals, Metals & Materials Society, 1999, 1441–1451

Tee J.K.S., Fray D.J.: *Removal of copper from steel scrap*, Proceedings of the "REWASS'99 – Global Symposium on Recycling Waste Treatment and Clean Technology", vol. II, held in San Sebastian, Spain, September 5–9, 1999, Ed. I. Gaballach, J. Hager, R. Solozabal, A publication of The Minerals, Metals & Materials Society, 1999, 1431–1439

Mutale C.-T., Mwema M.D., Mashala G.B.: *Retreatment of Dust Waste from the Copper Smelter and Converter*, Proceedings of the "REWASS'99 – Global Symposium on Recycling Waste Treatment and Clean Technology", vol. II, held in San Sebastian, Spain, September 5–9, 1999, Ed. I. Gaballach, J. Hager, R. Solozabal, A publication of The Minerals, Metals & Materials Society, 1999, 1201–1208

Prasad S.V.V., Rao A.S.: *Electroslag melting for recycling scrap of valuable metals and alloys*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Steward, R. Stephens, J.C. Daley, The Minerals. Metals & Materials Society, 2000, 503–516

Linden J.V., De Ketelaere R., Verhaege M.: *Recovery of copper from effluents by supported liquid ion exchange membranes – from laboratory scale to an integrated pilot plant*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Steward, R. Stephens, J.C. Daley, The Minerals. Metals & Materials Society, 2000, 445–454

Hoffman J.E.: *Recollections of operations at a secondary copper smelter and refinery: The U.S. Metals Refining Company, Carteret, NJ*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Steward, R. Stephens, J.C. Daley, The Minerals. Metals & Materials Society, 2000, 551–565

Tanaka F., Hasegawa N.: *Dissolution of scrap into liquid bath stirred with Mitsubishi top injection*, EPD Congress 2001, Ed. P.R. Taylor, The Minerals, Metals & Materials Society, 2001, 261–272

Wang S.: *Recovering Copper Using a Combination of Electrolytic Cells*, JOM, June 2002, 51–54

Kucharski M.: *Arsenic Removal from Blister Copper by Soda Injection into Melts*, Scandinavian Journal of Metallurgy 31(4), 2002, 246–250

Yamauchi C.: *Application of Sodium Carbonate Slag to Copper Refining*, Yazawa International Symposium, Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies, vol. I: *Materials Processing Fundamentals and New Technologies*, Ed. F. Kongoli, K. Itagaki, C. Yamauchi and H.Y. Sohn , TMS 2003, 3–23

Aune R., Fredriksson P., Seetharaman S.: *Solute Interactions with dissolved oxygen in molten copper system*, Yazawa International Symposium, Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies, vol. II: *High Temperature Materials Production*, Ed. F. Kongoli, K. Itagaki, C. Yamauchi and H.Y. Sohn, TMS 2003, 119–130

Hino J., Takeda Y.: *Distribution of metal values in pyrometallurgical recycling copper from the waste*, Yazawa International Symposium, Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies, vol. II: *High Temperature Materials Production*, Ed. F. Kongoli, K. Itagaki, C. Yamauchi and H.Y. Sohn, TMS 2003, 545–556

Acuna C., Sherrington M.: *Efficiency of porous plugs in fire refining of crude copper*, Yazawa International Symposium, Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies, vol. II: *High Temperature Materials Production*, Ed. F. Kongoli, K. Itagaki, C. Yamauchi and H.Y. Sohn, TMS 2003, 265–279

Vázquez J.A., Romero A., Garcia M.A., González S., Araujo J.: *Determination of the degree of oxidation of molten copper using an electrochemical cell*, Yazawa International Symposium, Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies, vol. I: *Materials Processing Fundamentals and New Technologies*, Ed. F. Kongoli, K. Itagaki, C. Yamauchi and H.Y. Sohn, TMS 2003, 187–196

Hallstedt B., Gauckler L.J.: *Revison of the thermodynamic descriptions of the Cu-O, Ag-O, Ag-Cu-O, Bi-Sr-O, Bi-Ca-O, Sr-Cu-O, Ca-Cu-O and Sr-Ca-Cu-O systems*, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 27, 2003, 177–191

Coursol P., Larouche P.: *Using Carbonate Fluxes to Remove Oxygen and Sulfur from Blister Copper*, JOM, July 2004, 42–45

Morgenstern G., Stelter M., Putzche M., Wróbel M.: *Study of the crude copper converting*, Proceedings of EMC 2007, 125–134

Pesl J., Stibich R.: *Experience with Bottom Purging Elements in Secondary Copper Smelting and Refining*, Proceedings of EMC 2007, 145–156

Potesser M., Antrekowitsch H., Zulehner U.: *The new eliptical anode furnace metallurgical compered with convetional copper anode furnaces*, Proceedings of EMC 2007, 157–169

6. Recykling aluminium

Glin, który potocznie nazywamy aluminium, występuje w przyrodzie w formie połączeń z innymi pierwiastkami (tlen, krzem, metale alkaliczne, fluor, siarka) i zajmuje pierwsze miejsce wśród innych metali pod względem ilości w skorupie ziemskiej (~7,3%). Metal ten nie występuje w stanie wolnym, aczkolwiek znaleziono śladowe ilości aluminium metalicznego w Rosji i Chinach. Występujące w przyrodzie związki glinu charakteryzują się niezwykle wysoką stabilnością, co sprawia, że ich redukcja do czystego metalu wymaga zużycia bardzo dużej ilości energii i wysokich temperatur. Z tych względów jest niezwykle trudno uzyskać bardzo czyste aluminium, przy czym aluminium o czystości 99,997% Al uważa się za wyjątkowo czyste. Są jednak doniesienia o otrzymywaniu aluminium o czystości większej od 99,9999%, które zapewne jest znacznie droższe od złota.

6.1. Właściwości aluminium

Liczba atomowa glinu wynosi 13, a masa atomowa 26,982. Glin należy do 13. grupy układu okresowego (borowce), a jego struktura elektronowa to $[Ne]3s^2 3p^1$. Orbitale powłok wewnętrznych mają strukturę neonu, natomiast powłoka zewnętrzna 3s została zapełniona 2 elektronami, a powłoka 3p przez 1 elektron. Stąd glin w większości związków występuje na +3 stopniu utlenienia. Niektóre właściwości aluminium zawiera tabela 6.1.

Aluminium krystalizuje w sieci A1 (płaskocentrowanej), dlatego charakteryzuje się dużą plastycznością. Posiada dobrą przewodność cieplną i elektryczną, stąd jego zastosowanie do wyrobu wymienników ciepła oraz przewodów elektrycznych. Dzięki niskiej gęstości, stopy aluminium są doskonałym materiałem konstrukcyjnym stosowanym w budownictwie, lotnictwie i przemyśle samochodowym. Ponadto aluminium jest stosowane do wytwarzania różnego rodzaju opakowań dla przemysłu spożywczego. Glin jest metalem bardzo reaktywnym, rozpuszcza się w kwasie solnym, a kwasy utleniające rozpuszczają aluminium na gorąco. Glin utlenia się bardzo szybko, przy czym utworzony tlenek Al_2O_3 przylega tak ściśle do metalu, że chroni go przed dalszym utlenianiem. Ta cecha czyni z aluminium doskonały materiał konstrukcyjny – odporny na korozję.

Tabela 6.1

Właściwości fizyczne aluminium

Właściwość	Wartość	Literatura
Liczba atomowa	13	[1]
Ciężar atomowy	26,981	
Gęstość (293 K)	$2{,}7 \cdot 10^3$ kg·m^{-3}	
Gęstość (973 K)	$2{,}36 \cdot 10^3$ kg·m^{-3}	
Temperatura topienia	933,5 K	
Temperatura wrzenia	2767 K	
Napięcie powierzchniowe (936,5 K)	871 mN·m^{-1}	
Lepkość (936,5 K)	1,2 mPa·s	
Przewodnictwo elektryczne (293 K)	250 μΩ·cm	
Przewodność cieplna (293 K)	6,37 W·m^{-1}·K^{-1}	
Wytrzymałość na rozciąganie (298 K)	45 MPa	
Wydłużenie (293 K)	43–50%	
Współczynnik rozszerzalności (298 K)	$23 \cdot 10^{-6}$ 1/K	

Glin rozpuszcza się w silnych zasadach, tworząc gliniany:

$$Al + KOH + 3H_2O = K[Al(OH)_4] + 1{,}5H_2 \qquad (6.1)$$

Przy większym nadmiarze zasady tworzy się heksahydroksoglinian potasu:

$$Al + 3KOH + 3H_2O = K_3[Al(OH)_6] + 1{,}5H_2 \qquad (6.2)$$

Glin tworzy sole podwójne z metalami I grupy, które nazywamy ałunami $X_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$.

6.2. Produkcja aluminium

Przemysłowa produkcja aluminium została rozpoczęta w roku 1888 na drodze elektrolizy tlenku glinu (Al_2O_3) rozpuszczonego w kriolicie ($Na_3[AlF_6]$), która została opatentowana równocześnie przez Héroulta (Francja) i Halla (USA) w roku 1886, przy czym sposób produkcji pozostaje niezmieniony do dnia dzisiejszego. Jednakże jest prawdopodobne, że pierwsza wzmianka o tym metalu pochodzi z czasów rzymskich z okresu panowania cesarza Tyberiusza. Historyk Gajusz Pliniusz Starszy opisał historię

pewnego złotnika, któremu pozwolono na zademonstrowanie cesarzowi zastawy stołowej wykonanej z metalu podobnego do srebra, ale znacznie lżejszego. Dumny złotnik chwalił się cesarzowi, że tylko on i Bóg zna tajemnicę, jak otrzymać ten metal ze zwyczajnej gliny. Cesarz oglądał zastawę z zainteresowaniem, ale na nieszczęście dla złotnika był dobrym ekspertem finansowym. Wyobraził sobie ile straci jego skarb, kiedy zacznie się produkcja metalu ze zwyczajnej gliny, a to oznaczało śmierć dla nieszczęsnego złotnika.

Przez całe ubiegłe stulecie produkcja aluminium rosła bardzo szybko przy malejących kosztach wytwarzania, których zasadniczą częścią jest koszt zużywanej energii elektrycznej, co ilustruje tabela 6.2.

Tabela 6.2

Wielkość produkcji aluminium w ubiegłym wieku

Rok	Wielkość produkcji $\cdot 10^6$ Mg/rok	Cena USD/kg Al	Ilość zużytej energii KWh/1kg
1900	0.006	5,86	28
1930	0.27	2,59	25
1950	1.50	1.12	20
1970	10.25	1,35	15,5
1980	15,25	1,36	14,5
2000	20,50	1,58	13,9

Tak szybki rozwój przemysłu aluminiowego można przypisać niskiemu ciężarowi właściwemu aluminium (~1/3 ciężaru właściwego stali) przy stosunkowo wysokich właściwościach mechanicznych, zwłaszcza w przypadku stopów aluminium z magnezem, krzemem lub litem.

Istotną cechą aluminium jest jego wysokie przewodnictwo elektryczne, które wynosi około 1/3 przewodnictwa miedzi, ale w odniesieniu do ciężaru właściwego przewyższa ten metal. Aluminium posiada także stosunkowo wysokie przewodnictwo cieplne, a ponadto dobre właściwości mechaniczne, co przy małym ciężarze właściwym sprawia, że aluminium znajduje szerokie zastosowanie w budownictwie, przemyśle motoryzacyjnym i lotniczym.

6.3. Sortowanie złomów aluminium i jego stopów

W skład złomu aluminiowego wchodzą przedmioty wykonane z aluminium lub jego stopów, które utraciły swoje funkcje użytkowe (złom poamortyzacyjny) albo odpady produkcyjne składające się z aluminium lub stopów aluminium. Wymagania

stawiane złomom metali nieżelaznych w Polsce określają normy PN-76/H-15715 i PN-76/H15716/00. Pozyskany złom musi zostać rozdrobniony, zanim zostanie poddany procesom segregacyjnym. Rozdrabnianie złomu przeprowadza się za pomocą rozdrabniacza młotkowego (szrot) napędzanego silnikiem o mocy 2000–6000 KM. Z rozdrabniacza złomu (szrotu) uzyskuje się dwa strumienie materiałów: pierwszy strumień składa się z pyłów różnych materiałów, natomiast drugi strumień składa się z fragmentów metali, szkła, gumy i plastyku. Rozmiary otrzymanych kawałków metali są zazwyczaj takie, że przechodzą przez otwory o wymiarach 10 × 10 cm.

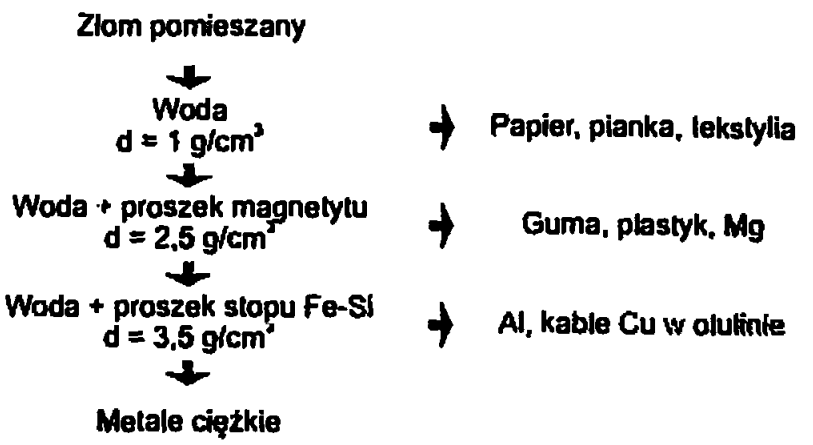
Rozwój techniki segregacji stopów aluminium stwarza możliwość oddzielenia stopów odlewniczych (zawierają: ~1% Fe, ~10% Si) od stopów do przeróbki plastycznej (zawierają małe ilości Fe i Mg < 0,75%). Jest to bardzo ważne w czasie, kiedy konsumpcja aluminium wzrasta bardzo szybko z jednej strony, a z drugiej jest bardzo trudno usuwać domieszki z aluminium, które posiada ogromne powinowactwo do tlenu, chlorowców i innych niemetali. Dla przykładu, przemysł samochodowy zużywa coraz większe ilości aluminium do produkcji samochodów, które po zużyciu (około 12 lat) będą dostarczać znaczne ilości złomu aluminiowego. Niestety przemysł ten zużywa do produkcji stopy odlewnicze oraz te, które są kształtowane metodami przeróbki plastycznej. Ze względu na znaczące różnice w składzie tych stopów, konieczna jest segregacja coraz większego strumienia powstających złomów. W tym celu wykorzystuje się różne procesy, celem osiągnięcia pożądanego stopnia rozdziału złomu aluminiowego:

- segregatory powietrzne,
- cyklony,
- segregatory wykorzystujące prądy wirowe,
- segregatory oparte na analizie chemicznej,
- segregatory wykorzystujące różnice w ciężarach właściwych aluminium i innych materiałów.

Zanieczyszczony złom aluminium po stopieniu jest niezwykle trudno wyrafinować, przy czym koszty takich operacji są zawsze wysokie. To wymusza na zakładach produkujących aluminium z surowców wtórnych wdrożenie niezwykle starannie przygotowanych procesów przygotowujących wsad ze złomów aluminium do topienia.

6.4. Separacja złomu aluminiowego za pomocą ciężkich cieczy

Metoda ta wykorzystuje różnicę w ciężarach właściwych pomiędzy metalami a innymi składnikami złomów (np. plastyk). Ciężar właściwy cieczy dobiera się w ten sposób, aby materiał niepożądany wypływał na powierzchnię tej cieczy, natomiast metale tonęły. Cieczą w takich separatorach jest zazwyczaj mieszanina wody ze sproszkowanymi materiałami, które podwyższają ciężar właściwy mieszaniny (Fe_3O_4, żelazokrzem, $BaSO_4$, itd.). Rysunek 6.1 ilustruje zasadę procesu segregacji w cieczach ciężkich.



Rys. 6.1. Schemat procesu segregacji złomu za pomocą cieczy ciężkich

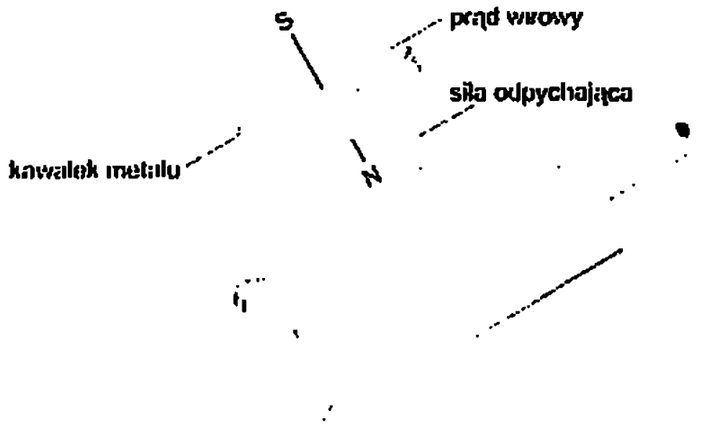
W pierwszym etapie oddzielane są materiały o niskiej gęstości, takie jak: drewno, papier, materiały tekstylne, pianka poliuretanowa, która jest stosowana do wyrobu foteli samochodowych.

W drugim etapie oddzielane są materiały o nieco większej gęstości ($d < 2{,}5$ g/cm^3), takie jak magnez i jego stopy, guma, plastyk i część aluminium, które zawiera zamknięte wewnętrzne przestrzenie. Większość aluminium i jego stopów jest oddzielana w trzecim etapie. Materiał ten może być zanieczyszczony kablami miedzianymi w otulinach plastykowych. Metoda ta nie jest zależna od rozmiarów segregowanego złomu, ale zależy od kształtu. Przy pewnych kształtach, materiały o większej gęstości niż ciecz, ale wydrążone w środku mogą pływać. Generalnie jest to metoda charakteryzująca się dużą wydajnością i niskimi kosztami. Niestety nie jest ona przydatna do segregacji stopów aluminium, ponieważ różnice w ich gęstościach są zbyt subtelne.

6.5. Segregacja złomów aluminium i jego stopów oparta na wykorzystaniu prądów wirowych

Separatory oparte na zjawisku indukcji prądów wirowych były znane od dawna, ale dopiero stosunkowo niedawno zaczęto stosować je do segregowania złomów metali. Metodę segregacji aluminium od innych składników złomów opartą na zastosowaniu prądów wirowych zastosowano dopiero w latach 70. XX wieku, przy czym w ciągu następnych 20 lat (do roku 1990) uzyskano znaczące postępy w jej rozwoju.

Prądy wirowe są indukowane we wszystkich materiałach przewodzących prąd elektryczny, jeśli znajdują się w zmiennym polu magnetycznym. Indukowany prąd generuje z kolei pole magnetyczne skierowane przeciwnie do pola magnetycznego wywołującego prąd wirowy. Zasadę działania takiego urządzenia, w którym wykorzystuje się powstawanie prądów wirowych pokazuje rysunek 6.2.



Rys. 6.2. Zasada działania separatora wykorzystującego prądy wirowe [2]

W tym szczególnym przypadku zmienne pole magnetyczne jest wywołane przez obracające się magnesy stałe, rozmieszczone na wałku. Szybkość obrotu wałka decyduje o częstotliwości zmian pola magnetycznego. Jeśli dla przykładu umieścimy w tym polu magnetycznym metalowy dysk, to wówczas popłynie w nim prąd wirowy. Płynący prąd wirowy indukuje pole magnetyczne, które jest lustrzanym odbiciem zmiennego pola magnetycznego. W konsekwencji krążek jest odpychany od obracającego się walca (rotora), wówczas, gdy materiał jest metaliczny (rys. 6.2). Materiały niemetaliczne opuszczają rotor w sposób naturalny, natomiast trajektoria materiału metalicznego jest zaburzona siłą odpychania. Wykorzystując tę różnicę, można odseparować materiał niemetaliczny od metalicznego. Kształt materiału metalicznego ma istotny wpływ na wielkość siły odpychania, przy czym wielkość tej siły rośnie wykładniczo w miarę zbliżania się materiału metalicznego do powierzchni bębna z magnesami. Tą metodą można oddzielić kawałki metalu o kształtach pierścieni lub dysków, natomiast siła odpychania jest relatywnie mała, jeśli metal ma kształt kulisty. Generalnie siłę odpychania można wyrazić zależnością:

$$F = \frac{1}{2} m \cdot \left(\frac{\sigma}{\rho} \right) \cdot \beta^2 \cdot S \cdot V_x \tag{6.3}$$

gdzie:

m – masa kawałka metalu,
σ/ρ – stosunek przewodności elektrycznej do gęstości metalu,
β – gęstość strumienia magnetycznego,
S – parametr zależny od kształtu kawałka metalu,
V_x – różnica prędkości liniowej pomiędzy kawałkiem metalu i magnesem.

Zależność (6.1) sugeruje, że stosunek przewodności do gęstości metalu jest tą wielkością, dzięki której możemy separować między sobą różne metale. Tabela 6.3 podaje wartości σ/ρ w przypadku różnych metali i materiałów niemetalicznych.

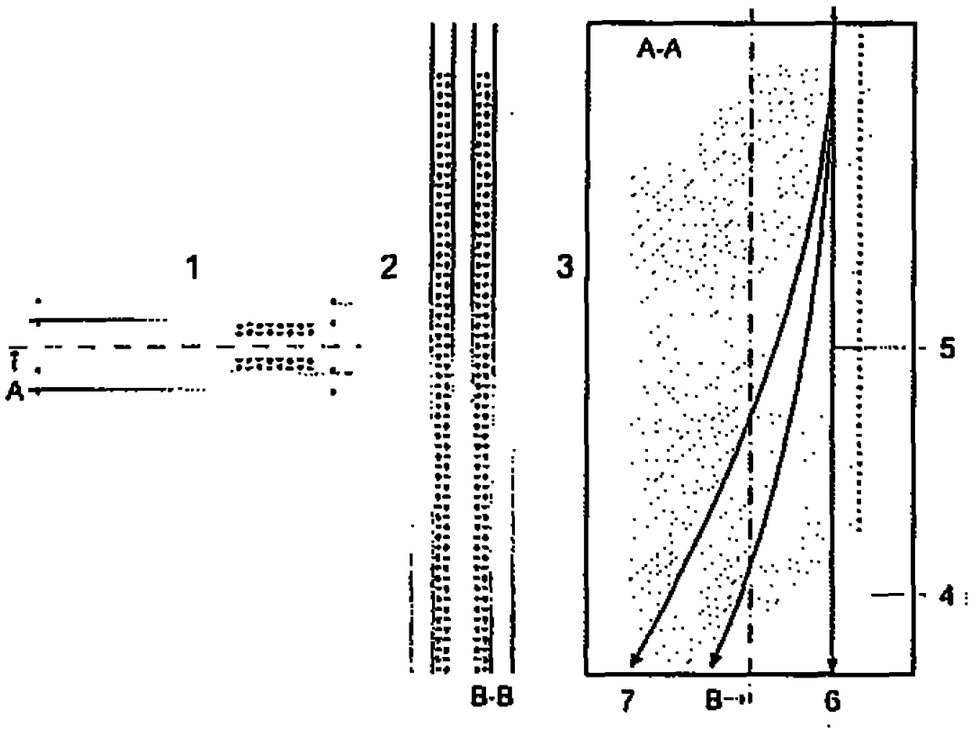
Tabela 6.3

Wartość parametru σ/ρ decydującego o efektywności separacji metali

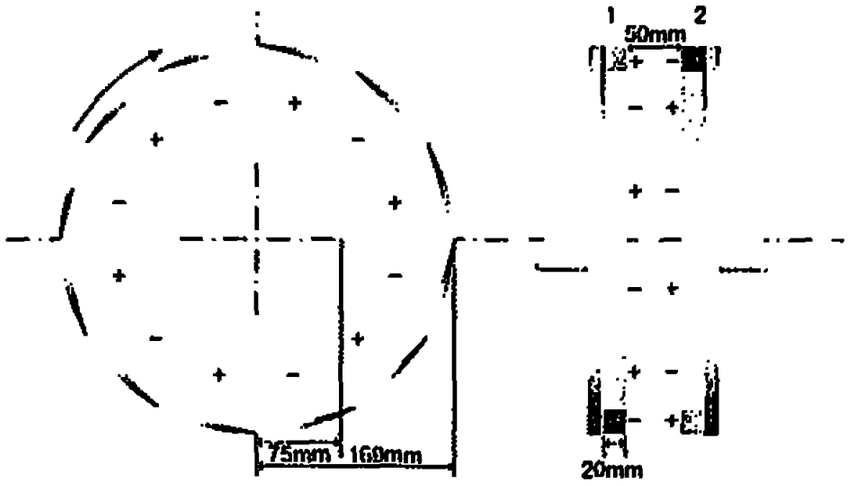
Materiał	$\sigma/\rho \cdot 10^3$, $[m^2/(\Omega \cdot kg)]$
Aluminium	13,1
Miedź	6.6
Cynk	2.4
Mosiądz	1.7
Ołów	0,4
Stal nierdzewna	0,0
Plastyk	0,0
Szkło	0,0

W praktyce znalazły zastosowanie dwa rodzaje separatorów, a mianowicie:

- Separatory statyczne z periodycznie rozłożonymi magnesami (N-S-N-S-...) w formie pasków ułożonych pod kątem 45^0 do kierunku przesuwania się złomu. W tych separatorach spotyka się dwie konstrukcje. Jeden rodzaj charakteryzuje się tym, że złom zsuwa się po rampie nachylonej do poziomu pod kątem, przy czym magnesy są rozmieszczone naprzemiennie i nachylone są pod kątem 45^0 do podstawy rampy (RESC – Ramp Eddy-Current Separator).
  Odmianą separatora rampowego jest separator pionowy VECS (Vertical Eddy-Current Separator), którego schemat ideowy przedstawia rysunek 6.3 [3].
  Jest to bardzo proste urządzenie, które składa się z dwóch równoległych płyt wykonanych ze stali niskowęglowej, przy czym pod kątem 45^0 umocowane są paski wykonane z magnesów stałych. Swobodnie spadający materiał przemieszczając się pomiędzy tymi płytami, poddawany jest działaniu periodycznie zmiennego pola magnetycznego, co sprawia że indukują się prądy wirowe w spadających kawałkach metalu. Prądy wirowe wywołują pole magnetyczne będące lustrzanym odbiciem tego pola magnetycznego, które te prądy wirowe wywołało. To z kolei wywołuje powstanie siły odpychającej, która zmienia tor spadającego metalu w zależności od wielkości stosunku σ/ρ.
- Separatory dynamiczne, których przykładem jest separator rotujący RDS (Rotating Disc Separator) dają znacznie lepsze wyniki. Schemat konstrukcji separatora rotującego ilustruje rysunek 6.4. Zmienne pole magnetyczne uzyskuje się w tym przypadku w wyniku rotacji dysków ze stali niskowęglowej wyłożonych naprzemiennie (N-S-N-...) magnesami stałymi. Zmienne pole magnetyczne powstaje nie tylko na skutek ruchu samej cząstki metalu, ale przede wszystkim w wyniku obrotu dysków ze stałymi magnesami.



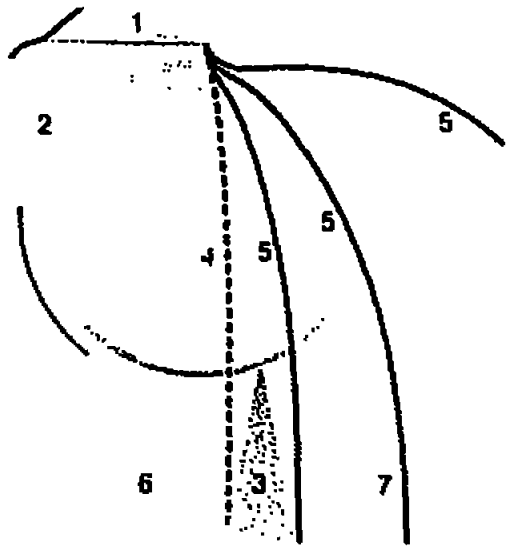
Rys. 6.3. Schemat separatora pionowego wykorzystującego zjawisko indukowania prądów wirowych [3]. 1 – widok z góry; 2 – widok z boku; 3 – widok z przodu; 4 – płyta ze stali niskowęglowej; 5–paski z magnesu stałego; 6- materiał niemetaliczny; 7– materiał metaliczny



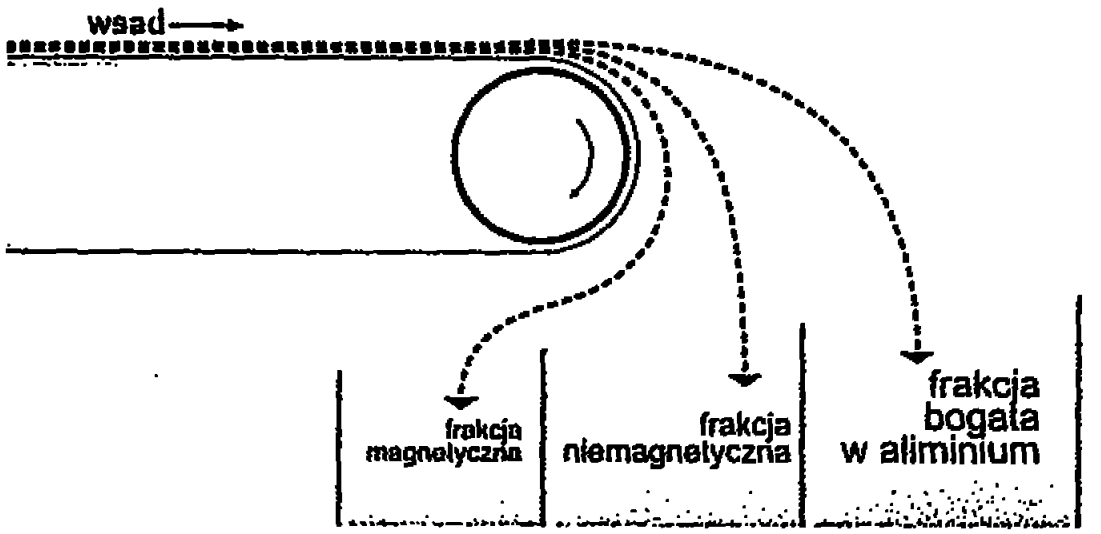
Rys. 6.4. Schemat separatora rotującego, który wykorzystuje zjawisko powstawania prądów wirowych [3]

Rysunek 6.5 ilustruje zasadę separacji złomu za pomocą separatora rotującego. Innym przykładem separatora dynamicznego wykorzystującego prądy wirowe, który znalazł zastosowanie w praktyce, jest separator poziomy. Rysunek 6.6 ilustruje

zasadę działania takiego separatora. W uproszczeniu jest to przenośnik taśmowy, którego koło napędowe wyłożone jest naprzemiennie (N-S-N-...) magnesami stałymi (np. ze stopu neodym-bor-żelazo) wykonanymi w kształcie pasków.

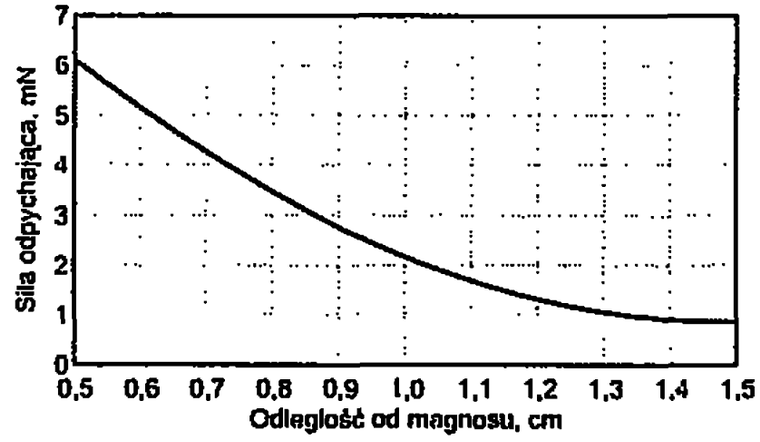


Rys. 6.5. Schemat ilustrujący zasadę działania separatora rotującego [3].
1 – zasilanie segregatora wsadem, 2 – wirujący dysk, 3 – rozdzielacz, 4 – tor materiału nieprzewodzącego prądu, 5 – tory materiałów przewodzących prąd, 6 – materiał odpadowy, 7 – materiał użyteczny



Rys. 6.6. Schemat ilustrujący zasadę działania separatora poziomego [4]

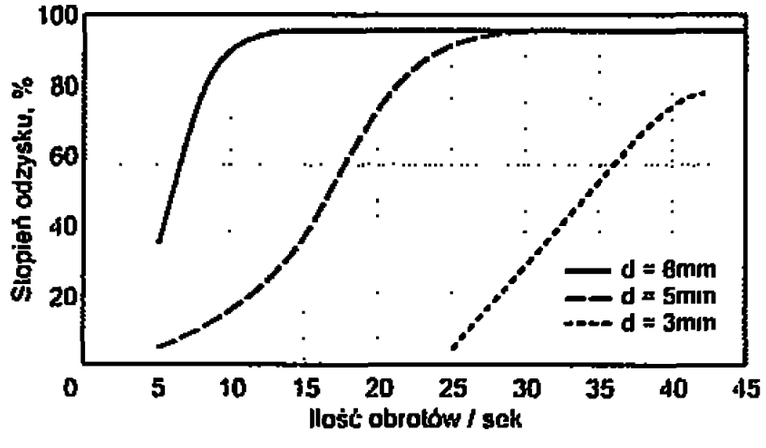
Siła odpychająca kawałek metalu od taśmy przenośnika jest zgodnie z zależnością (6.1) proporcjonalna do gęstości strumienia magnetycznego (β), co w konsekwencji przekłada się na szybkość kątową koła napędowego separatora. Dla przykładu, wywołanie (dzięki obrotom koła napędowego) natężenia pola magnetycznego 0,17 tesli pozwoli na uniesienie kawałka aluminium o masie 1 kg. Siła ta bardzo szybko maleje ze zmianą odległości kawałka metalu od powierzchni magnesu (rys. 6.7).



Rys. 6.7. Zależność natężenia pola magnetycznego i siły odpychania od odległości od magnesu [4]

Badania przemysłowe [4] pokazały, że separatory oparte na zjawisku prądów wirowych charakteryzują się niskimi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi.

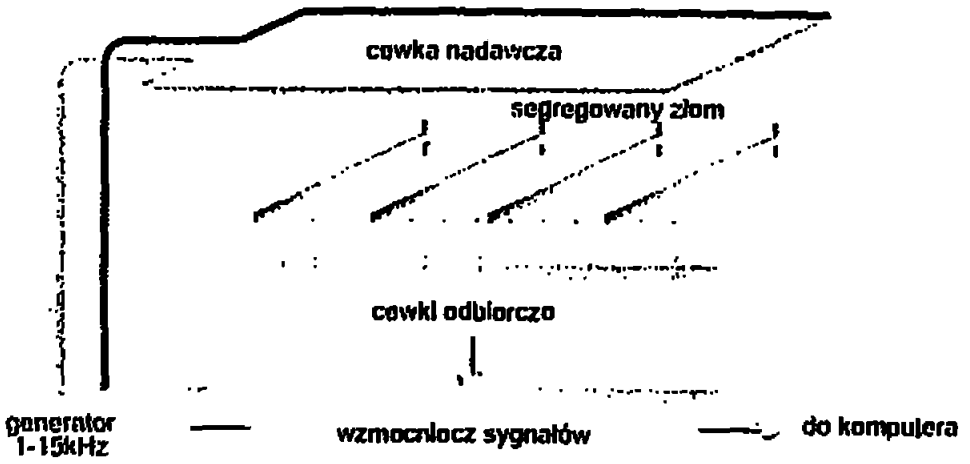
Teoretyczne rozważania na temat mechanizmu segregacji złomu w tych urządzeniach [2–5] pozwoliły na ich udoskonalenie. We współczesnych urządzeniach tego typu stopień segregacji metali jest wysoki, co ilustruje rysunek 6.8.



Rys. 6.8. Stopień odzysku metali o kształcie cylindrycznym o różnej średnicy (d) w przypadku separatora rotującego (RECS) w funkcji prędkości obrotowej koła napędowego z magnesami stałymi [5]

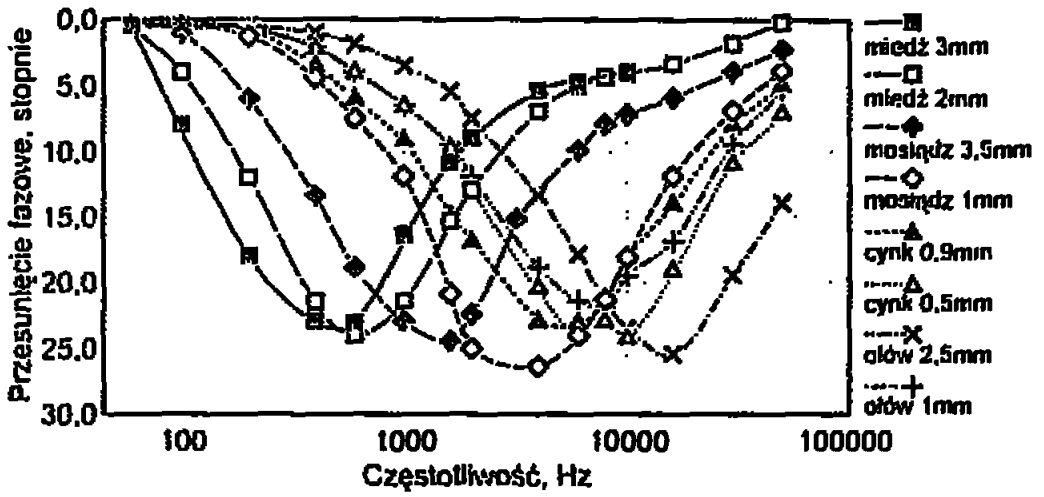
6.6. Segregacja złomu aluminiowego oparta na wykorzystaniu zjawiska elektromagnetyzmu

Innym przykładem wykorzystania prądów wirowych jest działanie sensora elektromagnetycznego, które zostało zilustrowane na rysunku 6.9. Nad taśmą transportującą kawałki złomu znajduje się cewka zasilana prądem o wysokiej częstotliwości, która emituje pole magnetyczne.



Rys. 6.9. Schemat działania sensora elektromagnetycznego [6]

Przesuwające się kawałki złomu zaburzają to pole stosownie do wielkości prądów wirowych – indukowanych w tych kawałkach złomu – które zależą od składu chemicznego tych kawałków. Pod taśmą transportera umieszczony jest zbiór cewek ułożony według ustalonego porządku. Zaburzone pole magnetyczne indukuje w tych cewkach sygnały elektryczne, które są interpretowane przez program komputerowy. W wyniku tej interpretacji można zidentyfikować miedź, mosiądz, cynk i ołów na podstawie przesunięć fazy tych sygnałów w stosunku do fazy prądu źródłowego (rys. 6.10).



Rys. 6.10. Przesunięcie fazowe prądu wywołane przez kawałki różnych metali [6]

6.7. Segregacja złomu aluminiowego w polu elektrostatycznym

Pole elektrostatyczne może być stosowane do segregacji złomów aluminiowych, ale jest ono bardzo wrażliwe na wilgotność powietrza, a także na temperaturę cząstek

metalu. Z tego względu separatory wykorzystujące pole elektrostatyczne nie znalazły zastosowania w praktyce.

6.8. Segregacja złomu aluminiowego oparta na różnicowaniu jego kolorów

Separacja oparta na różnicowaniu kolorów kawałków sortowanego złomu stała się możliwa dzięki temu, że obecnie komputery są bardzo szybkie. Dzięki tej metodzie możliwe jest rozdzielenie na klasy złomu stopów aluminium przeznaczonych do przeróbki plastycznej na: stopy z rodziny Al-Cu, Al-Mn, Al-Mg, Al-Zn. Proces polega na rozpoznawaniu koloru przez odpowiednie sensory, które są połączone z komputerem. Sygnał z komputera uruchamia bramki, które kierują kawałki złomu o tym samym kolorze do odpowiedniego pojemnika. Firma Alcoa zaproponowała selektywne kolorowanie stopów aluminium, dzięki czemu ułatwia się sortowanie złomu za pomocą różnicowania kolorów. Dla przykładu kolorowanie stopów aluminium za pomocą NaOH i HNO_3 pozwala na osiągnięcie dobrych wyników w rozdzieleniu stopów odlewniczych od stopów przeznaczonych do obróbki plastycznej. Za pomocą NaOH usuwana jest warstwa tlenku glinu (Al_2O_3), po czym następuje jego utlenienie za pomocą kwasu azotowego (HNO_3). W zależności od składu stopu, barwa powstającej warstewki tlenkowej jest inna, co przyczynia się do podniesienia stopnia identyfikacji. Do badań wybrano kawałki złomu aluminiowego pochodzącego z dwóch urządzeń rozdrabniających, po czym przeprowadzono badania nad wpływem warunków kolorowania na efektywność sortowania. Tabela 6.4 zawiera uzyskane wyniki.

Tabela 6.4

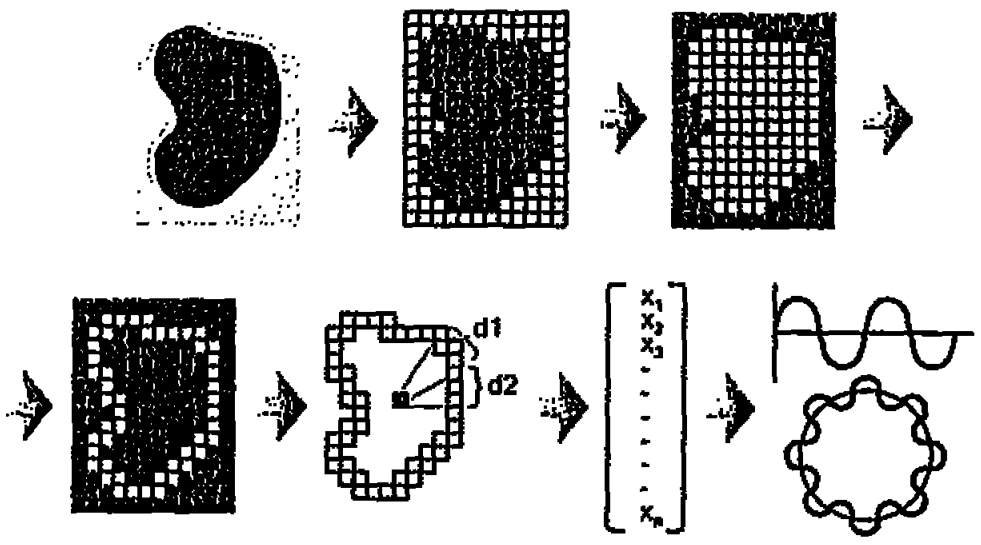
Zależność stopnia rozpoznania złomu stopów aluminium od warunków jego kolorowania [6]

Nr próbki	I etap kolorowania	II etap kolorowania	Udział stopów aluminium, %	Stopień identyfikacji, %
Próbka 1	0,1 M NaOH – 5 min	0,01M HNO_3 – 5 min	100	91
Próbka 2	0,1 M NaOH – 5 min	0,01M HNO_3 – 5 min	100	85
Próbka 1	0,1 M NaOH – 3 min	brak	82	90
Próbka 2	0,1 M NaOH – 2 min	brak	94	91
Próbka 1	0,03 M NaOH – 2 min	brak	75	75

Separatory oparte na rozpoznawaniu kolorów kawałków złomu są stosowane od co najmniej 10 lat i ich sprawność jest wysoka.

6.9. Segregacja złomu aluminiowego oparta na analizie kształtu

Okazuje się, że istnieje wyraźna różnica pomiędzy kształtem krawędzi rozdrobnionego złomu z aluminiowych stopów odlewniczych oraz ze stopów do przeróbki plastycznej. Cyfrowy obraz krawędzi takiego kawałka złomu (rys. 6.11) jest przetwarzany za pomocą odpowiedniego programu komputerowego do wektora, który z kolei jest poddawany analizie Fouriera. W wyniku takiej analizy można oddzielić odlewniczy złom aluminiowy od złomu powstałego z przedmiotów kształtowanych metodą przeróbki plastycznej.



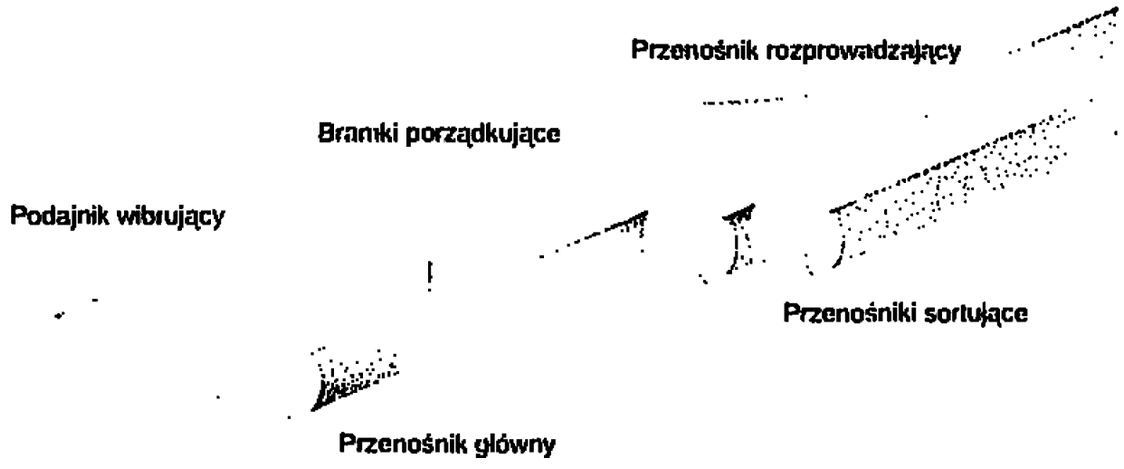
Rys. 6.11. Schemat identyfikacji rodzaju złomu aluminiowego na podstawie analizy kształtu powstałych w procesie rozdrobnienia kawałków [6]

6.10. Segregacja złomu z zastosowaniem techniki laserowej

Techniki laserowej do separacji złomów powstałych ze szrotowania samochodów użyto po raz pierwszy w roku 1990. Proces opiera się na spektroskopii emisyjnej, przy czym widmo indukowane jest za pomocą promieni lasera. Urządzenie do separacji składa się z trzech zasadniczych części: układu izolującego fragmenty złomu, lasera z detektorem oraz urządzenia sortującego. Pionierami tej metody segregacji były Los Alamos National Laboratory (USA) i Metallgesellschaft AG (Niemcy).

Celem urządzenia izolującego jest przestrzenne rozdzielenie kawałków złomu po to, aby można było wycelować w poszczególny kawałek złomu urządzenie laserowe

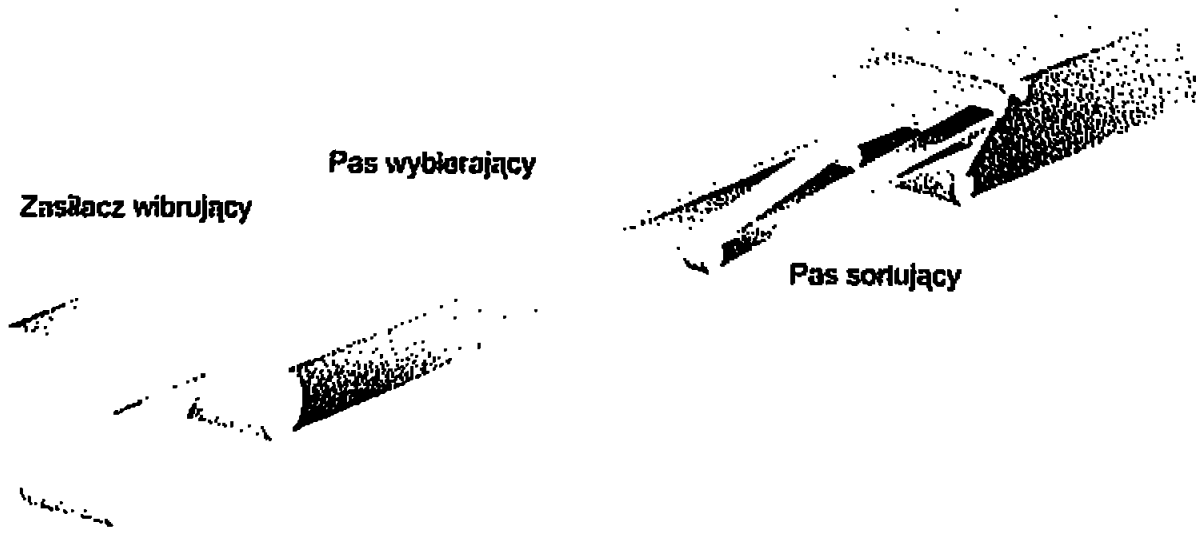
analizujące skład chemiczny tego kawałka. Przykład pierwszych układów izolujących jest pokazany na rysunku 6.12, składa się on z kilku równoległych przenośników i belek naprowadzających. Wsad jest podawany na wibrator, a następnie na główny przenośnik, na którym za pomocą specjalnych bramek materiał jest rozprzestrzeniany na powierzchni przenośników. Każdy przenośnik porusza się z inną szybkością, dzięki czemu poszczególne kawałki złomu są oddzielane od siebie (separowane). Urządzenie izolujące pozwala na „obsługę" 30 cząstek w czasie jednej sekundy, przy czym wielkość cząstek złomu może się wahać od 15 do 65 mm. Średni błąd rozpoznania wynosi 10%, co oznacza, że na 100 fragmentów złomu 90 kawałków jest poprawnie rozpoznawanych. Te pozostałe 10% to takie fragmenty złomu, które stykają się ze sobą lub znajdują się poza zasięgiem promieniowania lasera.



Rys. 6.12. Urządzenie do rozdzielania kawałków złomu [7]

Na dodatek urządzenie to często jest zatrzymywane w wyniku zaklinowania się płaskich fragmentów złomu pomiędzy taśmą a belkami rozprowadzającymi, pomiędzy przenośnikami lub pomiędzy taśmą przenośnika a łańcuchem napędzającym. Obsługa musi usunąć to zakleszczenie, co średnio trwa pięć minut i powoduje straty w produkcji. W ostatnich latach problem ten został częściowo rozwiązany i liczba błędnych rozpoznań elementów złomu i awarii urządzenia została zmniejszona. Osiągnięto to w wyniku zmian konstrukcyjnych urządzenia. Złom jest obecnie podawany przez wibrujący zbiornik, przy czym jest on wcześniej poddany starannemu rozdrobnieniu i rozdzieleniu na frakcje ze względu na wymiary. W wyniku wielu prób ustalono, że najlepsze wyniki segregacji otrzymujemy wówczas, gdy rozmiary kawałków złomu mieszczą się w przedziałach: 20–32 mm, 32–45 mm i 45–65 mm. Rysunek 6.13 pokazuje schema-

tycznie nowe rozwiązanie. W wyniku tych zmian zmniejszono liczbę błędnych operacji do 5%. Owe 5% to skutek tego, że promień lasera nie uderzył w kawałek złomu ponieważ leżał on pod innym.



Rys. 6.13. Zmodernizowane urządzenie do izolacji kawałków złomu [7]

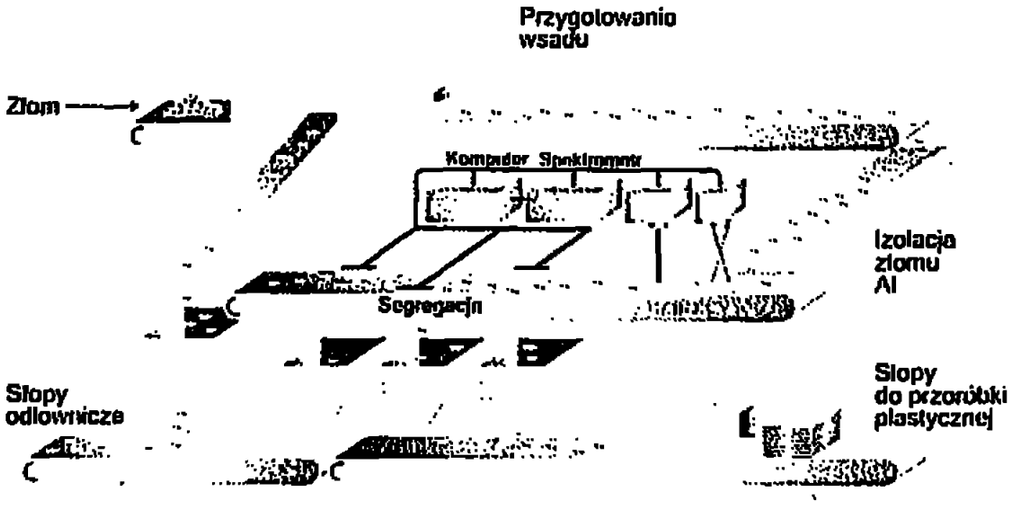
6.11. Układ laser–czujnik

Laser jest stale unowocześniany przez wytwórcę i dlatego użytkownik nie potrzebuje zwracać na tę część uwagi. Największy postęp uzyskano w zakresie modyfikacji czujnika.

W pierwszej wersji urządzenia zastosowano filtry (przed fotodiodami) przepuszczające tylko promienie o wąskim zakresie częstotliwości, analiza których była podstawą do rozpoznania składu chemicznego plazmy emitowanej z danego kawałka złomu (wskutek bombardowania go promieniami lasera). Taka technika była nieskomplikowana i części tej aparatury były proste i solidne, co jest tak ważne w warunkach przemysłowych. Niestety stosowane filtry posiadały dwie wady: zmieniały swoją charakterystykę na skutek wahań temperatury otoczenia i starzały się pod wpływem przechodzącego światła oraz wilgoci, co w efekcie zmniejszało ich przepuszczalność światła z pierwotnych 40% do 0%. Obecny układ laser–czujnik ilustruje rysunek 6.14.

Promieniowanie plazmy emitowanej z powierzchni kawałka złomu jest kierowane za pomocą światłowodu do trzech małych spektrografów; każdy z nich pracuje w innym przedziale częstotliwości. Przez polichromator, a następnie przez połączenia światło-wodowe sygnały są kierowane do wzmacniaczy optycznych i mikroprocesora,

gdzie następuje identyfikacja składu analizowanego kawałka złomu. Układ ten pracuje bardzo dobrze i mimo wysokiego kosztu zakupu wydane pieniądze są kompensowane w wyniku ograniczenia kosztów eksploatacji i uzyskanych wyników segregacji.

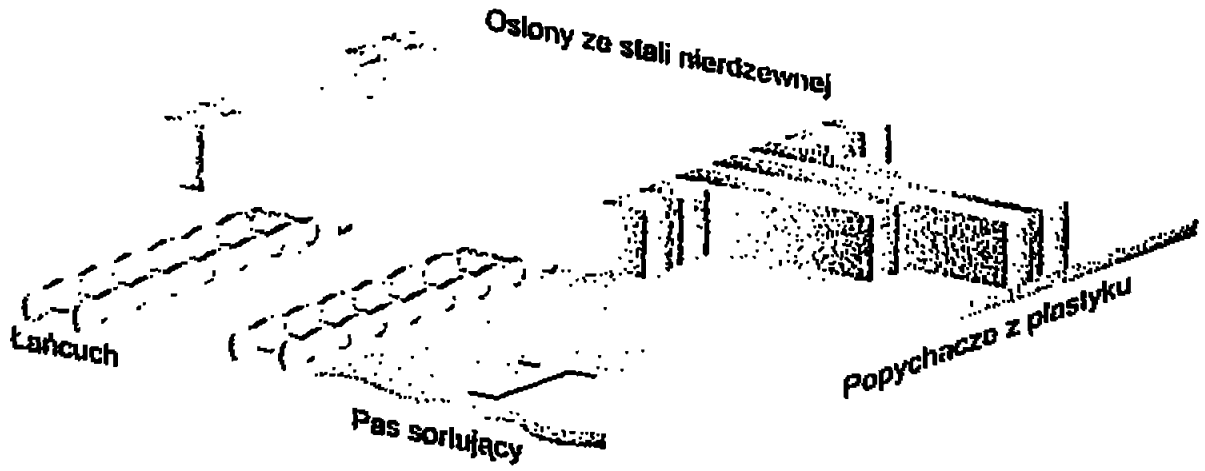


Rys. 6.14. Schemat detektora składu wykorzystującego promienie lasera [8]

6.12. Układ sortujący

Układ sortujący ilustruje rysunek 6.15, gdzie zidentyfikowane cząstki złomu są spychane za pomocą popychaczy z taśmy przenośnika do odpowiednich tuneli, w których gromadzone są fragmenty złomu o podobnym składzie. Popychacze plastykowe poruszają się w rurach ze stali nierdzewnej, które są przyspawane do łańcuchowego układu napędzającego, poruszającego się równolegle do taśmy z taką samą szybkością jak i podajnik. Problem polega na wywołaniu ruchu popychacza na odpowiednią głębokość i w odpowiednim czasie. Do osiągnięcia tego celu wykorzystuje się prądy wirowe. Na popychaczu umieszczona jest blaszka miedziana. Kiedy do układu elektronicznego wpływa sygnał od czujnika, wyzwalany jest dopływ prądu do cewki i wówczas w płytce miedzianej indukują się prądy wirowe, które z kolei indukują pole magnetyczne, a powstająca siła odpychająca przesuwa popychacz.

Zdarzało się czasem, że sygnał wchodził do układu za wcześniej lub zbyt późno, przy czym to przesunięcie jest zawsze spowodowane mechaniką układu. Obecnie jest opracowany układ doskonalszy, ale szczegóły jego nie są znane, ponieważ jest on w trakcie procesu patentowania. Przewiduje się, że nowy układ będzie pracował bezawaryjnie w długich przedziałach czasowych, a na dodatek bez chłodzenia i z minimalnym zużyciem energii elektrycznej.



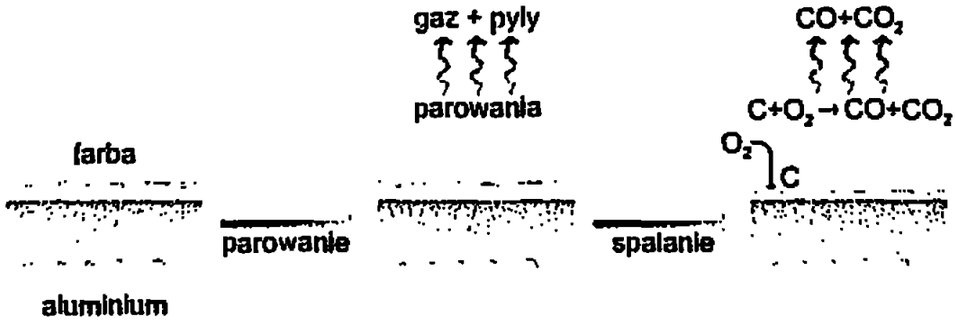
Rys. 6.15. Schemat urządzenia sortującego złom [7]

6.13. Technologie usuwania farb i powłok z aluminium

Złom aluminiowy jest bardzo często pokryty farbami, lakierami i powłokami wykonanymi z mas plastycznych. Podczas topienia takiego złomu jest istotne, czy jest on pokryty farbą, plastykiem, lakierem, itp., ponieważ uzysk metalu jest wówczas mniejszy. Nie mniej ważną rzeczą jest ochrona środowiska. Usunięcie przed topieniem złomu tych pokryć pozwala na lepszą kontrolę składu i ilości gazów podczas procesu topienia. Większość istniejących technologii usuwania pokryć została opracowana z uwzględnieniem przypadków, gdy procentowa zawartość pokryć organicznych jest mniejsza niż 10%. Dla przykładu, puszki aluminiowe zawierają ich 4%. Kanadyjska firma ALCAN opracowała i wdrożyła w praktyce (1994 r.) nową technologię do usuwania pokryć organicznych w piecu fluidyzacyjnym, przy czym zawartość farby może dochodzić aż do 50% masy przerabianego materiału.

Termiczne usuwanie pokryć o charakterze organicznym ze złomu aluminiowego polega na ich rozkładzie, a następnie spaleniu powstałych produktów. Większość związków organicznych używanych do pokryć rozkłada się całkowicie w temperaturach powyżej 450 °C.

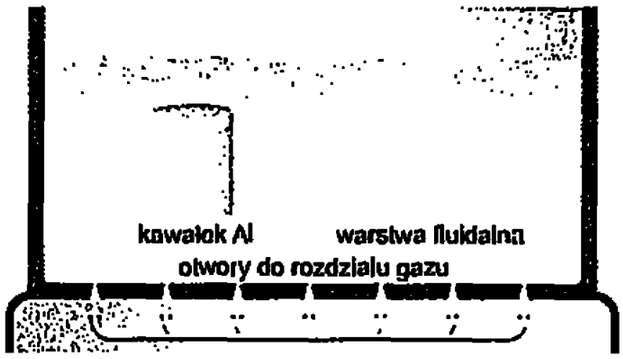
Rysunek 6.16 obrazuje zasadę usuwania pokryć organicznych z aluminium. Otrzymane produkty dekompozycji substancji organicznych można podzielić na trzy kategorie: gaz, smoła i węgiel. Proporcje tych składników zależą od składu chemicznego pokrycia, szybkości nagrzewania oraz końcowej temperatury. Generalnie jest tak, że im wyższa temperatura usuwania pokryć tym mniej tworzy się węgla i smoły i tym samym generuje się więcej gazów. Gaz i część smoły są usuwane już na początku procesu, przy czym pozostałość nieodparowanej smoły (węgiel) przywiera do kawałków aluminium. Pozostałość smoły lub węgla jest usuwana przez spalanie ich w tlenie, przy czym ilość tlenu potrzebna do tego procesu zależy od ilości utworzonego węgla.



Rys. 6.16. Ilustracja obrazująca mechanizm usuwania lakierów z aluminium [9]

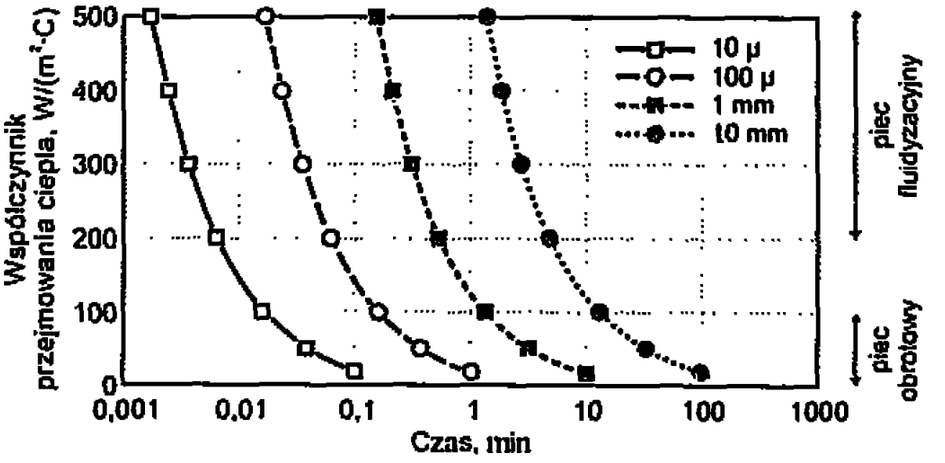
6.14. Technologia usuwania pokryć organicznych w warstwie fluidalnej

Warstwa fluidalna składa się z mieszaniny drobnych cząstek metalu zawieszonych w przepływających gazach, przy czym właściwości tej warstwy przypominają właściwości wrzącej cieczy. Rysunek 6.17 ilustruje zasadę usuwania pokryć aluminium w warstwie fluidalnej. Temperaturę procesu dobiera się w ten sposób, aby nastąpił rozkład substancji pokrywającej, ale nie następowało nadtapianie złomu. Rola gazu w warstwie fluidyzacyjnej nie kończy się na podtrzymywaniu stałych fragmentów złomu, ale polega również na przekazywaniu ciepła do wsadu, a następnie odbieraniu ciepła ze wsadu, gdy reakcje utleniania materiału pokrycia zaczną generować ciepło. Szybkość wymiany ciepła jest tu ogromna, ponieważ powierzchnia jest duża i szybkość przemieszczania się cząstek jest 5–10 razy większa aniżeli w urządzeniach konwencjonalnych.

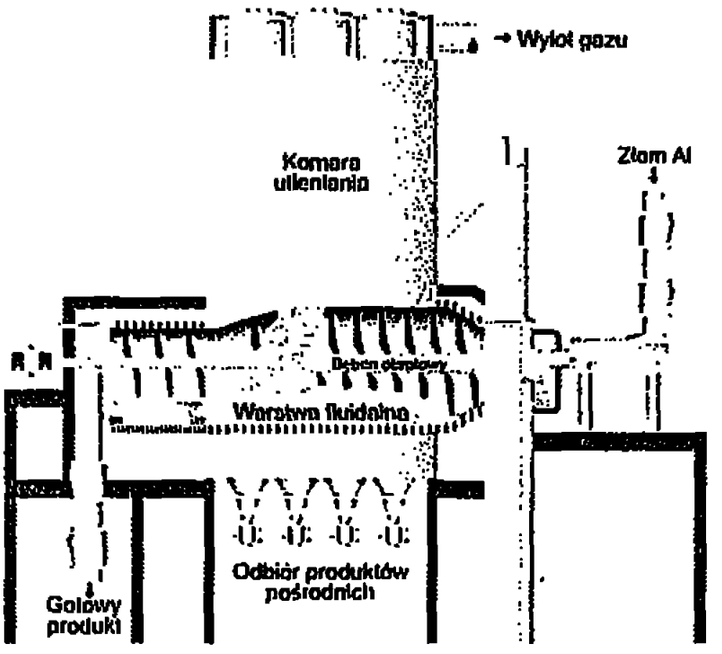


Rys. 6.17. Schemat ilustrujący usuwanie pokryć lakierowych na puszkach aluminiowych w piecu fluidyzacyjnym [9]

Intensywna wymiana ciepła zapewnia dużą efektywność, jednorodną temperaturę oraz elastyczność procesu. Rysunek 6.18 ilustruje różnice pomiędzy czasem nagrzewania wsadu w piecu obrotowym i piecu fluidyzacyjnym w zależności od rozmiarów cząstek złomu aluminiowego.



Rys. 6.18. Zależność współczynnika przejmowania ciepła w warstwie fluidalnej i piecu obrotowym od rozmiarów cząstek wsadu i czasu [9]



Rys. 6.19. Schemat urządzenia do usuwania pokryć lakierowych na puszkach aluminiowych [9]

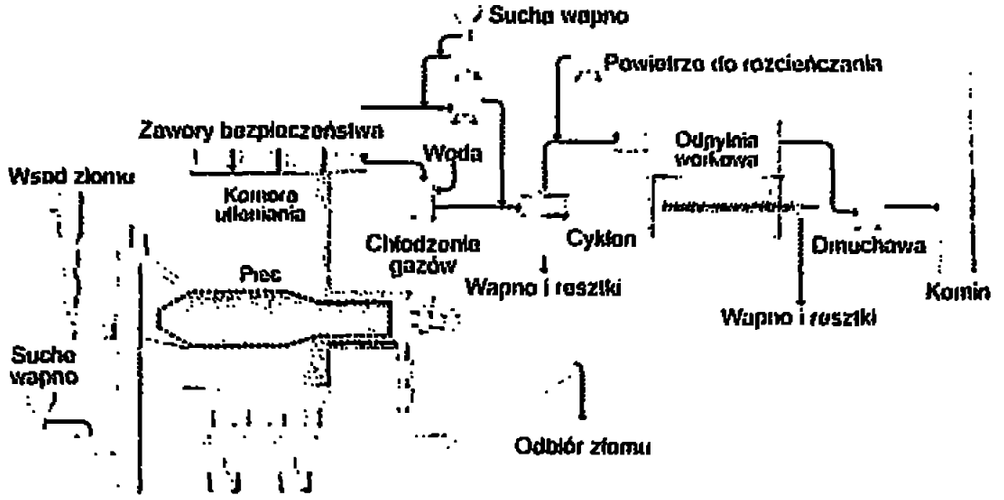
Schemat całej jednostki pokazuje rysunek 6.19. Złom jest przemieszczany wewnątrz pieca fluidyzacyjnego za pomocą rotującego podajnika. Ta część urządzenia jest dużym ślimakiem otoczonym perforowaną blachą. Kawałki złomu podawane przez

wibrujący podajnik są zabierane przez rotujący podajnik, a tłoczone powietrze przechodzi przez otwory w osłonie. Szybkość obrotu podajnika jest tak dobrana, aby materiał przebywał w strefie fluidyzacyjnej przez 3–15 minut. Proces usuwania pokrycia organicznego zaczyna się już na samym początku, gdy cząstki złomu wchodzą do podajnika ślimakowego. Odparowywanie części lotnych z pokryć następuje już w pierwszej części pieca. Ta część procesu przebiega z małą ilością tlenu, natomiast reakcje utleniające w warstwie fluidalnej konsumują prawie cały tlen zawarty we wdmuchiwanym powietrzu. Gazy w tej strefie zawierają węglowodory, wodór, tlenek węgla, dwutlenek węgla oraz SO_2, HCl i HF. Są one dopalane powyżej podajnika ślimakowego za pomocą palnika i wprowadzanego powietrza.

Dolna część obudowy pieca jest połączona z obrotowymi zaworami, które pozwalają na okresowe usuwanie pewnych ilości gazów. Przerobiony materiał jest magazynowany w silosach i okresowo przesiewany celem usunięcia zwęglonych fragmentów farb i lakierów, które przywarły do powierzchni złomu. Ciepło procesu jest dostarczane przez spalanie gazu ziemnego.

6.15. Ochrona środowiska

Urządzenie posiada układ obsługi spalin (rys. 6.20), który pozwala na usuwanie takich gazów jak: jak SO_2, HF i HCl. Układ jest tak zaprojektowany, aby emisje szkodliwych domieszek były neutralizowane możliwie na najwcześniejszych etapach, co powoduje, że unika się reakcji ubocznych.



Rys. 6.20. Schemat zakładu do usuwania pokryć lakierowych ze złomu aluminiowego [9]

Gazy „kwaśne" mogą być zneutralizowane przynajmniej częściowo w samej warstwie fluidalnej przez wtryskiwanie do niej wapna, które także jest unoszone w warstwie fluidalnej i bardzo szybko reaguje z tymi gazami. Cząsteczki o wymiarach mniejszych aniżeli dopuszczalne są wyprowadzane z gazami, a następnie odzyskiwane w zbior-

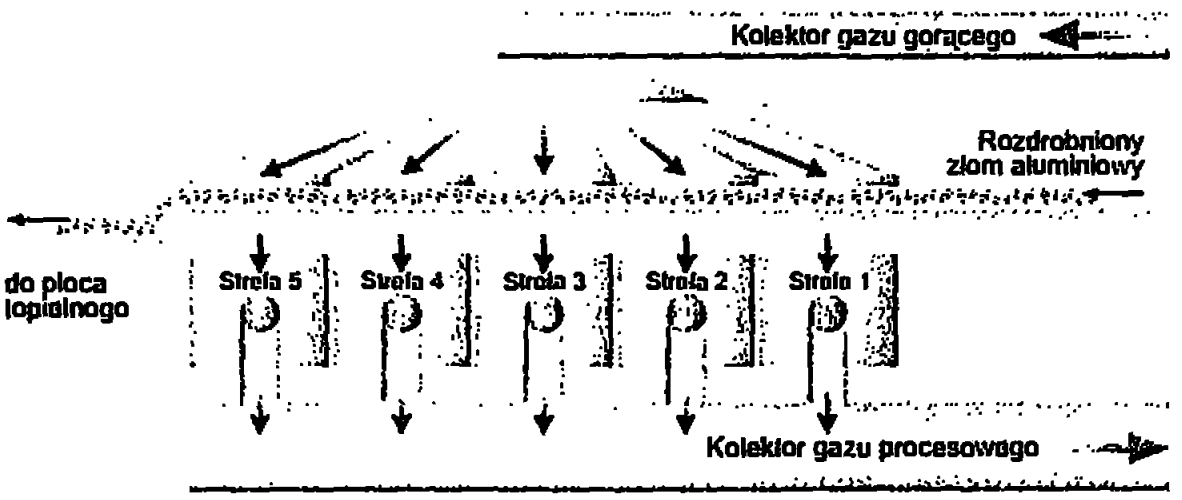
niku schładzania za pomocą zraszania wodą. Następnie do gazu jest dodawana następna porcja wapna celem dalszego obniżenie zawartości „kwaśnych" gazów. Gazy przechodzą do cyklonu, gdzie następuje oddzielenie pyłów o dużych rozmiarach. W końcowym etapie gaz jest odpylany w odpylni workowej, po czym jest wypuszczany do atmosfery.

6.16. Usuwanie farb i lakierów w piecu obrotowym

Do usuwania powłok lakierowych ze złomów aluminiowych stosuje się także piece obrotowe, które dzięki uzupełnieniu o urządzenia towarzyszące pozwalają prowadzić tak proces, że emisja tlenków azotu NO_x oraz pyłów jest w znacznym stopniu ograniczona [10]. Proces przebiega w przedziale temperatur 538–649 °C, przy czym kierunki przemieszczania się wsadu i gazów spalinowych są współbieżne. Gazy spalinowe zawierają 6–8% tlenu i dzięki temu tylko około 40% związków organicznych wchodzących w skład lakierów ulega utlenieniu. Stąd temperatura gazów jest relatywnie niska, co sprawia, że ilość powstających tlenków azotu (NO_x) nie jest duża. W generatorze gazu gorącego spala się pozostałe 60% substancji organicznych zawartych w lakierach, przy czym powietrze użyte do spalania jest podgrzewane do temperatury 593 °C w rekuperatorze do odzysku ciepła.

6.17. Usuwanie farb i lakierów na taśmie

Innym urządzeniem stosowanym z powodzeniem przez firmę Alcan do usuwania farb i lakierów ze złomu aluminiowego jest przesuwająca się taśma wykonana w formie siatki z drutu o odpowiednio małych oczkach. Rysunek 6.21 ilustruje schemat tego urządzenia.

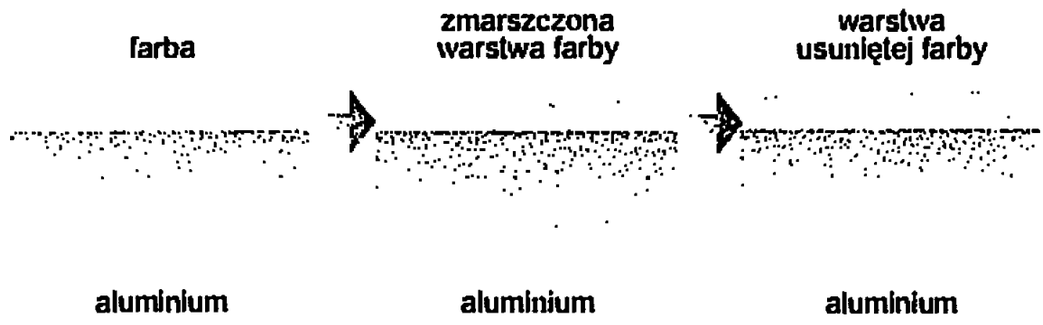


Rys. 6.21. Schemat urządzenia taśmowego firmy Alcan do usuwania farb i lakierów ze złomu aluminiowego [11]

Taśma jest podzielona na pięć stref o tej samej długości, do których doprowadzane są gorące gazy procesowe o różnych zawartościach tlenu. Po przejściu gazu przez warstwę wsadu jest on wyprowadzany, po czym po odzysku ciepła, oczyszczeniu z pyłów i kwaśnych gazów jest wydalany do otoczenia.

6.18. Metody chemiczne usuwania farb i lakierów ze złomu aluminiowego

Metody termicznego usuwania farb i lakierów są bardzo wydajne i tanie, ale posiadają tę wadę, że część spalonej farby przylega do powierzchni aluminium i nie można jej usunąć. Farby zawierają pigmenty, którymi są tlenki tytanu i żelaza, dlatego po stopieniu złomu aluminiowego może pojawić się w nim tytan i żelazo. Stąd biorą się pomysły na inne sposoby usuwania farb i lakierów ze złomu aluminiowego. Taką próbą są badania nad spęczaniem i złuszczaniem farb i lakierów za pomocą działania na powierzchnię pomalowanego aluminium roztworem chlorku metylenu (CHCl), kwasu mrówkowego (HCOOH) i chlorowanego kwasu octowego (CH_3COOH). Rysunek 6.22 obrazuje schematycznie przebieg procesu spęczania i złuszczania się farb i lakierów z powierzchni aluminium.



Rys. 6.22. Schemat obrazujący mechanizm usuwania farb i lakierów z powierzchni puszek aluminiowych w wyniku oddziaływania mieszaniny chlorek metylenu – kwas mrówkowy – chlorowany kwas octowy [12]

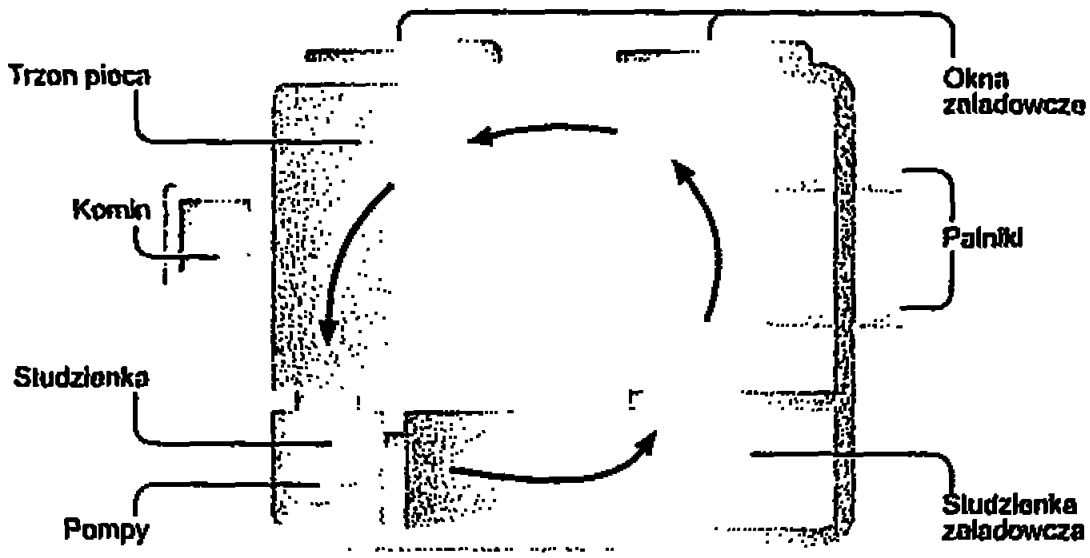
Badania pokazały bardzo wysoką skuteczność tej metody, spowodowaną między innymi tym, że struktura farb i lakierów jest nieciągła. Wobec tego odczynniki penetrują do powierzchni rozdziału aluminium–farba nie tylko przez krawędzie, ale również przez nieciągłości w warstwie nałożonej farby.

6.19. Topienie złomu aluminiowego

Standardowy piec do topienia złomu aluminiowego przedstawia rysunek 6.23. Składa się on z trzech części:

- trzonu pieca, który stanowi jego zasadniczą część;
- studzienki załadowczej, do której wprowadza się złom przeznaczony do topienia oraz sole;
- studzienki pompy do metalu.

Piec jest ogrzewany za pomocą palników umieszczonych na ścianie części zasadniczej pieca, a pompa wypompowuje przegrzany metal do studzienki załadowczej, gdzie gorący metal oddając swoje ciepło załadowanemu wsadowi, powoduje jego stapianie. Przepływ metalu odbywa się przez kanały położone poniżej poziomu lustra metalu i umieszczone w ściance pieca odgradzającej studzienkę pompy i studzienkę załadowczą od trzonu pieca.



Rys. 6.23. Schemat pieca płomiennego do topienia złomu aluminiowego [13]

Do topienia rozdrobnionych puszek po napojach zastosowano piec (rys. 6.24) zawiesinowy VFM (Vertical Flotation Melter), w którym mogą zachodzić równocześnie dwa procesy:

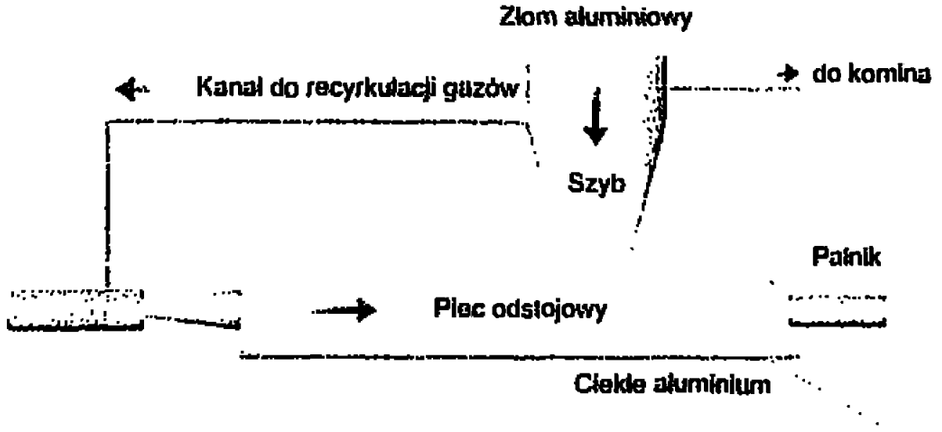
- usuwanie farb i lakierów z powierzchni złomów,
- topienie złomu.

Piec składa się z dwóch zasadniczych części, a mianowicie stożkowego szybu i części odstojowej, w której gromadzi się ciekłe aluminium. Do części stożkowej podawany jest rozdrobniony złom aluminiowy. Opadające kawałki złomu przemieszczając

się w szybie pieca, napotykają gorące gazy płynące w przeciwnym kierunku. Na opadające kawałki złomu działa siła wyporu (F) w kierunku przepływu gazów, która jest proporcjonalna do kwadratu prędkości gazów (V), powierzchni przekroju opadającej cząstki (A):

$$F = k \cdot V^2 \cdot A \tag{6.4}$$

gdzie k – współczynnik proporcjonalności zależny od kształtu cząstki.

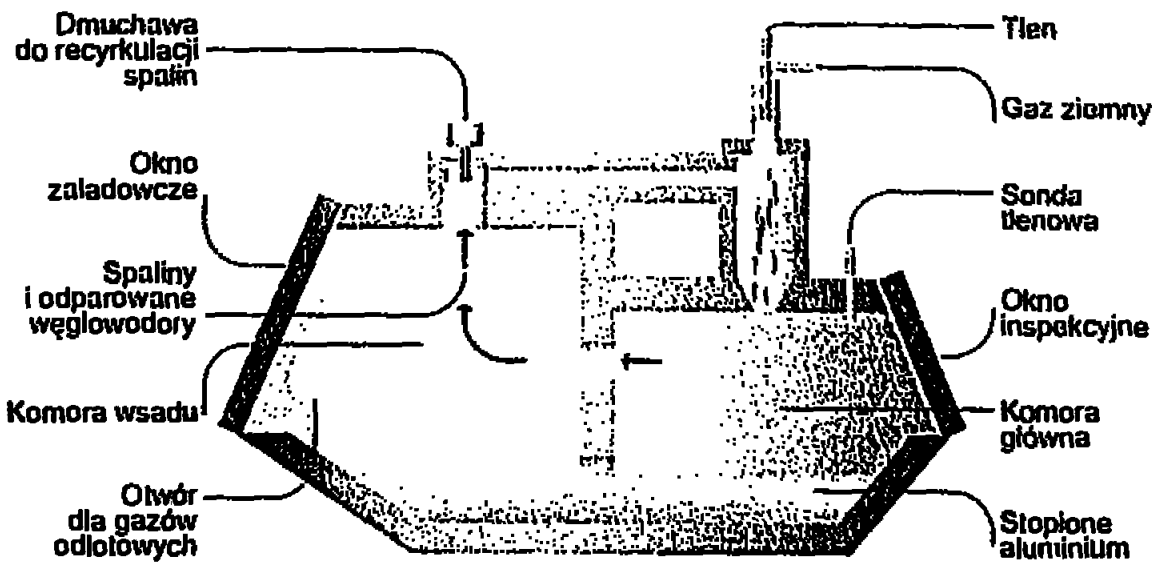


Rys. 6.24. Schemat pieca zawiesinowego do równoczesnego usuwania farb i lakierów ze złomu aluminiowego i topienia [14]

Z uwagi na stożkowy kształt szybu pieca szybkość gazów spalinowych jest coraz to większa, co skutkuje zwiększeniem siły F. W pewnym momencie siła F zrównoważy siłę ciężkości kawałka złomu ($F = mg$) i wobec tego przestanie opadać do części odstojowej. Podczas tego opadania oraz zatrzymania się cząstki, farby i lakiery zostają usunięte.

Na skutek wysokiego współczynnika przejmowania ciepła w takim układzie, temperatura cząstki bardzo szybko osiągnie temperaturę topienia. Topiący się kawałek aluminium zmienia swój kształt na bardziej aerodynamiczny (współczynnik k i powierzchna przekroju poprzecznego A maleją) i wobec tego stopiony kawałek złomu wpada do części odstojowej pieca. Przeprowadzone próby wykazały, że proces jest bardzo wydajny, a usuwanie farb i lakierów oraz topienie złomu przebiega w czasie około 20 sekund. Dzięki dużej intensywności procesu, ilość powstających zgarów jest mała, a uzysk aluminium duży (92–97%). Także zużycie energii (–6,3 MJ/kg) jest znacznie niższe aniżeli w metodzie tradycyjnej. Obecnie w skali przemysłowej pracuje jedna taka jednostka. Topienie złomu aluminiowego bez jego uprzedniego przygotowania (usuwanie farb, lakierów, olejów, plastyku) jest jednym z kierunków poszukiwań najbardziej optymalnej metody odzysku aluminium ze złomu po możliwie najniższych kosztach. Przykładem takiego podejścia jest technologia RILEE (Recycle Incineration

Low Exhaust Emission). Zasadniczą cechą tej technologii jest wewnętrzna recyrkulacja spalin z zimniejszej części pieca do otoczenia palnika spalającego gaz ziemny w czystym tlenie. Rysunek 6.25 ilustruje schemat pieca do równoczesnego usuwania farb, lakierów, wilgoci i olejów i topienia złomu aluminiowego.

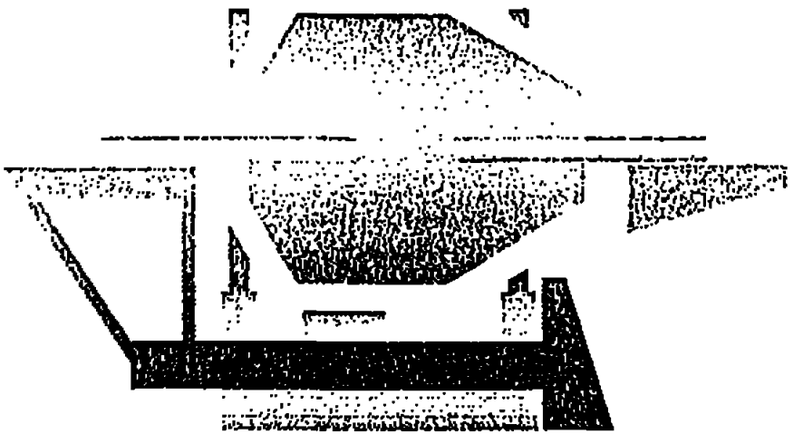


Rys. 6.25. Schemat pieca do równoczesnego usuwania farb i lakierów oraz topienia złomu aluminiowego [15]

Zastosowanie czystego tlenu sprawia, że ilość spalin jest mała, a piec charakteryzuje się wysoką sprawnością cieplną. Zaciągane przez wentylator gazy spalinowe ogrzewają wsad, który równocześnie traci lotne składniki farb, lakierów i smarów. Spaliny z parami substancji organicznych ochraniają wyłożenie pieca przed wysoką temperaturą palnika tlenowego, przy czym pary substancji organicznych ulegają spaleniu, przyczyniając się do poprawy bilansu cieplnego. Piec jest wyposażony w elektromagnetyczną pompę metalu, dzięki czemu topione aluminium posiada homogeniczny skład i równomierny rozkład temperatury. Równocześnie piec charakteryzuje się niską emisją pyłów, kwaśnych gazów oraz substancji organicznych.

Podczas topienia złomów aluminiowych tworzą się zgary o masie 1–5% masy całkowitej wsadu. Zgary zawierają około 50% ciekłego aluminium, które występuje w formie rozproszonych wtrąceń oddzielonych od siebie warstwami tlenkowymi. Standardowe postępowanie w takich przypadkach polega na stapianiu takiego materiału pod warstwą soli w krótkim piecu obrotowym. Proces ten wiąże się z powstawaniem produktu odpadowego, którym są właśnie zużyte sole. Aby uniknąć używania soli do topienia złomu, stosuje się wahadłowe piece łukowe (rys. 6.26).

Do stabilizacji łuku używa się argonu, co ma tę dodatkową zaletę, że zapobiega nadmiernemu utlenianiu się aluminium. Piec charakteryzuje się bardzo wysoką sprawnością energetyczną i praktycznie brakiem pylenia z uwagi na bardzo małe ilości gazów procesowych.



Rys. 6.26. Wahadłowy piec łukowy do topienia zgarów aluminiowych [16]

W przypadku małych zakładów wykorzystujących złom aluminiowy do własnej produkcji, korzystne jest stosowanie tyglowych lub kanałowych pieców indukcyjnych, które charakteryzują się wysoką wydajnością i sprawnością energetyczną. Ponadto piece indukcyjne zapewniają homogeniczność topionego metalu na skutek działania sił elektromagnetycznych, które wywołują intensywne mieszanie topionego metalu.

6.20. Rafinacja aiuminium

Ze względu na bardzo duże powinowactwo aluminium do tlenu oraz dużą reaktywność tego metalu do innych gazów, rafinowanie aluminium jest procesem bardzo trudnym. W procesach rafinacji aluminium wykorzystuje się zjawiska fizyczne, reakcje chemiczne lub połączenie zjawisk fizycznych i reakcji chemicznych. Bardzo rozpowszechnionym sposobem rafinacji aluminium jest wdmuchiwanie do kąpieli metalu gazów obojętnych lub takich, które wchodzą w reakcje z domieszkami stopowymi aluminium. Do realizacji takiej operacji używa się pomp cyrkulacyjnych z równoczesnym wdmuchiwaniem gazów do ciekłego metalu.

Produkcja dobrego materiału ze złomów aluminiowych jest czasem prawdziwym wyzwaniem, które dla przykładu może polegać na zapewnieniu niskiego stopnia zagazowania stopu oraz małej ilości wtrąceń niemetalicznych przy równoczesnym utrzymaniu magnezu na niezmienionym poziomie. Innymi słowy otrzymanie metalu o dobrej jakości wymaga zastosowania bardzo ścisłego reżimu topienia i rafinowania.

Standardowym sposobem odgazowania aluminium jest zastosowanie porowatych wkładek ceramicznych oraz rotujących lanc, przez które przepuszcza się gazy obojętne. Gazami obojętnymi używanymi w tych procesach są azot i argon. Efektywność procesów zależy nie tylko od rodzaju gazu, ale także od zastosowanej techniki wprowadzania tych gazów. Gazy zawierające chlor lub fluor posiadają większe zdolności do

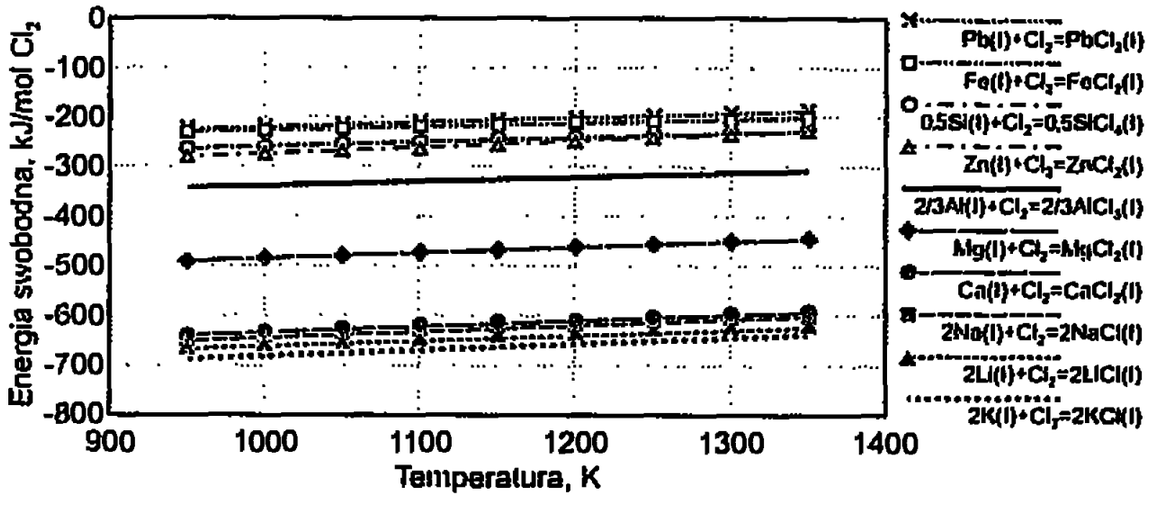
usuwania wodoru, niemniej najnowsze badania wskazują, że zastosowanie obojętnego gazu przepuszczanego przez kąpiel w postaci małych pęcherzyków może być równie efektywne, jak przepuszczanie gazu obojętnego z udziałem chloru lub fluoru. Jakość rafinowanego aluminium jest w przemyśle określana za pomocą trzech parametrów:

- zawartością wodoru,
- zawartością metali alkalicznych oraz innych domieszek metalicznych,
- ilością wtrąceń niemetalicznych.

6.21. Usuwanie niektórych metali z aluminium za pomocą chloru

Jedną z najważniejszych metod usuwania zanieczyszczeń z aluminium otrzymywanego z przetopu złomu jest jego rafinacja za pomocą mieszaniny gaz obojętny + chlor, przy czym efektywność tego procesu zależy od stopnia zdyspergowania gazu w rafinowanym metalu.

Chlor reaguje nie tylko z domieszkami aluminium, ale także z glinem, tworząc odpowiednie chlorki.



Rys. 6.27. Zmiana energii swobodnej tworzenia chlorków niektórych zanieczyszczeń aluminium odniesiona do mola chloru

Rysunek 6.27 podaje zależność energii swobodnej tworzenia się niektórych chlorków metali od temperatury odniesionej do mola przereagowanego chloru:

$$\frac{2}{w}\mathrm{Mc}+\mathrm{Cl_2}=\frac{2}{w}\mathrm{McCl}_w \qquad (6.5)$$

gdzie w – jest wartościowością metalu Mc.

W przypadku tak napisanych reakcji stała równowagi wynosi:

$$K = \frac{1}{p_{Cl_2}} \tag{6.6}$$

Wobec powyższego energia swobodna w przypadku reakcji tworzenia chlorków metali (rys. 6.27) jest miarą powinowactwa ich do chloru ($\Delta G^0 = -RT\ln K = RT\ln p_{Cl_2}$).

Z rysunku wynikają więc następujące wnioski:

- Metale, których powinowactwo do chloru jest większe od glinu (K, Li, Ca, Na i Mg), będą tworzyły chlorki wynoszone na powierzchnię metalu.
- Metale, których powinowactwo do chloru jest mniejsze od glinu (Zn, Si, Fe i Pb), będą także tworzyć chlorki redukowane jednak przez glin, np.

$$1{,}5ZnCl_2 + Al = AlCl_3 + 1{,}5Zn \tag{6.7}$$

W konsekwencji tylko metale należące do pierwszej grupy (K, Li, Ca, Na, Mg) mają szansę na usunięcie z rafinowanego metalu. Powyższa analiza ma jednak zastosowanie do przypadku, kiedy chlor działa na czyste metale.

W rzeczywistości chlor działa na metale rozpuszczone w aluminium i wobec tego musimy wziąć pod uwagę aktywności tych domieszek, np.:

$$[Mg]_{Al} + Cl_2 = MgCl_2 \tag{6.8}$$

$$K = \frac{a_{MgCl_2}}{a_{Mg} \cdot p_{Cl_2}} = \frac{1}{x_{Mg}\gamma^0_{Mg} p_{Cl_2}} \tag{6.9}$$

gdzie γ^0_{Mg} – graniczna wartość współczynnika aktywności magnezu ($\lim \gamma_{Mg}$ dla $x_{Mg} \to 0$).

Ponieważ w każdym przypadku aktywność usuwanego składnika w rozworze maleje do zera w miarę postępu procesu rafinacji ($\lim (x_{Mg}\gamma^0_{Mg}) = 0$), wartość równowagowego ciśnienia chloru musi rosnąć. Proces usuwania z aluminium magnezu będzie zachodzić do momentu, w którym ciśnienie równowagowe chloru nie osiągnie pewnej wartości granicznej $p^*_{Cl_2}$, którą obliczymy z równowagi reakcji:

$$\frac{2}{3}Al(l) + Cl_2 = \frac{2}{3}AlCl_3 \tag{6.10}$$

$$\frac{2}{3}\Delta G^0_{AlCl_3} = -RT\ln\frac{1}{p^*_{Cl_2}} \tag{6.11}$$

Łącząc równania (6.9) z (6.11), otrzymujemy zależność na graniczną wartość stężenia magnezu w aluminium:

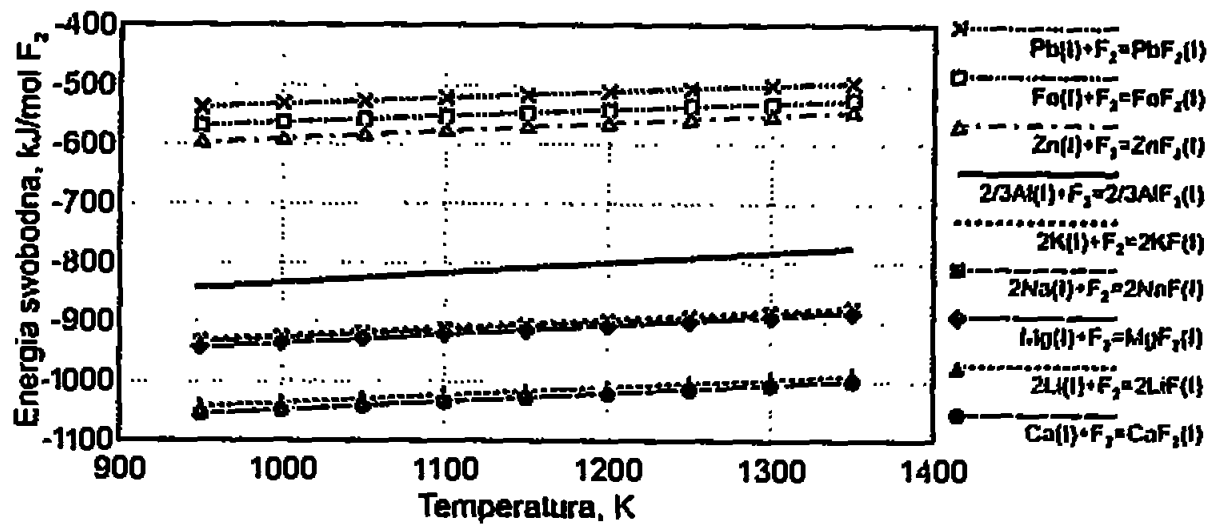
$$\ln x^{*}_{Mg} = \frac{\Delta G^{0}_{MgCl_2} - \frac{2}{3}\Delta G^{0}_{AlCl_3}}{RT} - \ln \gamma^{0}_{Mg} \tag{6.12}$$

W przypadku ogólnym graniczna wartość zanieczyszczenia (Me) w aluminium wyrazi się zależnością:

$$\ln x^{*}_{Me} = \frac{\Delta G^{0}_{MeCl_w} - \frac{w}{3}\Delta G^{0}_{AlCl_3}}{RT} - \ln \gamma^{0}_{Me} \tag{6.13}$$

Graniczna wartość stężenia metalu zanieczyszczenia zależy więc od wartości granicznego współczynnika aktywności tego metalu w stopie, różnicy energii swobodnej tworzenia chlorku domieszki i chlorku glinu oraz wartościowości usuwanego metalu.

Zastosowanie fluoru zamiast chloru nie zmienia w sposób zasadniczy przebiegu procesu rafinacji, co ilustruje rysunek 6.28. Te same metale (Ca, Li, Mg, Na i K), co przy zastosowaniu chloru, będą usuwane także, jeśli użyjemy fluoru. Również te same metale (Zn, Fe, Pb – dla Si brak danych) nie będą usuwane przy użyciu fluoru. Natomiast może ulec zmianie efektywność procesu rafinacji z uwagi na wielkość energii swobodnej tworzenia się fluorków. W praktyce przemysłowej fluor nie jest stosowany.



Rys. 6.28. Zmiana energii swobodnej tworzenia fluorków niektórych zanieczyszczeń aluminium odniesiona do mola fluoru

I tak dla przykładu graniczne stężenie magnezu w aluminium będzie równe:

- dla rafinacji za pomocą chloru w temperaturze 1000 K

$$\ln x^{*}_{Mg} = -17{,}510 - \ln \gamma^{0}_{Mg} \tag{6.14}$$

– dla rafinacji za pomocą fluoru w temperaturze 1000 K

$$\ln x^{*}_{Mg} = -11,7594 - \ln \gamma^{0}_{Mg} \qquad (6.15)$$

W tym konkretnym przypadku użycie chloru pozwoli na usunięcie magnezu z rafinowanego aluminium w większym stopniu, niż gdybyśmy użyli do tego celu fluoru. Zależności typu (6.14) czy (6.15) jednoznacznie określają, które domieszki aluminium będzie trudno usunąć, a mianowicie te, których graniczna wartość współczynnika aktywności będzie mniejsza od jedności ($\gamma^{0}_{Me} < 1$). Im mniejsza wartość tego współczynnika, tym trudniej będzie usunąć domieszkę z rafinowanego metalu.

Pozostaje więc pytanie o możliwość rozszerzenia ilości domieszek usuwalnych z rafinowanego aluminium. Z przedstawionych rozważań wynika, iż możliwe są następujące drogi:

– Zastosowanie czynnika, który będzie tworzył stabilne związki z domieszkami, a mniej stabilny związek z glinem.
– Zastosowanie soli pokryciowych, w których rozpuszczające się chlorki lub fluorki domieszek osiągałyby bardzo niskie aktywności. Innymi słowy współczynnik aktywności chlorku lub fluorku usuwanego metalu powinien być dużo mniejszy od jedności:

$$\gamma_{MeCl_w} << 1 \quad \text{lub} \quad \gamma_{MeF_w} << 1 \qquad (6.16)$$

6.22. Kinetyka usuwania magnezu z aluminium

Technika przepuszczania zdyspergowanego gazu przez ciekłe aluminium w celu usunięcia domieszek, w tym magnezu, jest stosowana już od kilkudziesięciu lat. Może być ona używana na różnych etapach procesu rafinacyjnego metalu i do różnych przypadków. Rysunek 6.29 ilustruje ideę procesu.

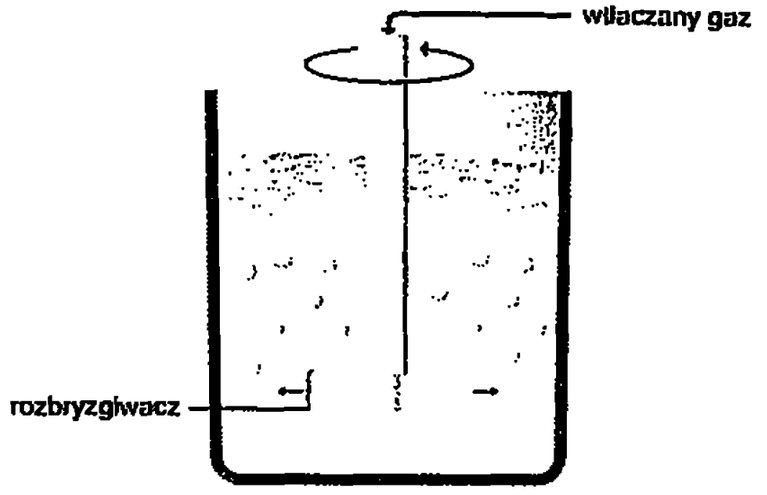
W metalu obraca się rozbryzgiwacz, przez który przepuszcza się gaz. Gaz ten na skutek ruchu mieszadła jest dyspergowany w metalu i w postaci drobnych pęcherzyków przemieszcza się do powierzchni metalu. W praktyce przemysłowej istotna jest nie tylko możliwość usuwania danej domieszki, ale także kinetyka procesu. Dla przykładu, usuwanie magnezu przebiega według następującego schematu.

1. Chlor wtłaczany do kąpieli razem z gazem obojętnym reaguje z glinem, tworząc lotny $AlCl_3$:

$$Al + 1.5Cl_2 = AlCl_3 \qquad (6.17)$$

2. Chlorek glinu reaguje z magnezem rozpuszczonym w aluminium, tworząc chlorek magnezu:

$$[Mg]_{Al} + 2/3AlCl_3 = MgCl_2 + 2/3Al \qquad (6.18)$$



Rys. 6.29. Zasada rafinacji za pomocą gazu dyspergowanego w rafinowanym aluminium

W miarę przemieszczania się pęcherzyka do powierzchni topu, ilość $AlCl_3$ będzie się zmniejszać w wyniku zachodzenia reakcji (6.18):

$$\frac{dn_{AlCl_3}}{dt} = \frac{d(V\rho_g x_{AlCl_3})}{dt} = -\frac{2}{3} k_m S_p \rho_m (x_{Mg} - x^*_{Mg}) \tag{6.19}$$

gdzie:

V – objętość pęcherzyka gazu przemieszczającego się do powierzchni kąpieli,
ρ_g – gęstość molowa gazu w pęcherzyku gazu,
x_{AlCl_3} – ułamek molowy $AlCl_3$ w pęcherzyku gazu,
k_m – współczynnik przenikania masy,
S_p – powierzchnia pęcherzyka gazu,
ρ_m – gęstość molowa rafinowanego aluminium,
x_{Mg} – aktualne stężenie magnezu w kąpieli wyrażone za pomocą ułamka molowego,
x^*_{Mg} – równowagowe stężenie magnezu w rafinowanym aluminium.

Wartość równowagowego stężenia magnezu w aluminium określamy z warunków równowagi reakcji (6.18):

$$x^*_{Mg} = \frac{\exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right)}{\gamma^0_{Mg}\left(x_{AlCl_3} P\right)^{2/3}} \tag{6.20}$$

gdzie:

ΔG^0 – standardowa energia swobodna dla reakcji (6.18),

γ_{Mg}^0 – graniczna wartość współczynnika aktywności magnezu w aluminium,

P – ciśnienie gazu w pęcherzyku gazu przemieszczającym się do powierzchni rafinowanego aluminium.

W miarę przemieszczania się pęcherzyka do powierzchni rafinowanego aluminium zmienia się jego objętość z uwagi na zmianę ciśnienia zewnętrznego, które musi być równe ciśnieniu wewnątrz pęcherzyka oraz zmniejszania się ilości moli $AlCl_3$:

$$V = \left(n_{AlCl_3} + n_{Ar}\right)\frac{RT}{P} \tag{6.21}$$

gdzie:

n_{AlCl_3} – ilość moli $AlCl_3$ w pęcherzyku gazu,

n_{Ar} – ilość moli argonu w pęcherzyku gazu,

$P = p^0 + \rho_{Al} g h$,

p^0 – ciśnienie atmosferyczne,

ρ_{Al} – gęstość rafinowanego aluminium,

h – odległość pęcherzyka od powierzchni rafinowanego aluminium.

Równanie (6.17) można rozwiązać, wykorzystując przy tym równania (6.20) i (6.21), przy czym konieczne jest użycie metody numerycznej. Punktem startowym obliczeń są warunki tworzenia się pęcherzyka na końcu lancy:

$$n_{AlCl_3} = n_{AlCl_{3,0}} \quad \text{dla} \quad t = 0 \tag{6.22}$$

Dla każdego kroku obliczeniowego przyjmuje się, że prędkość przemieszczania się pęcherzyka wynosi [17]:

$$u_p = \alpha\sqrt{d_p} \tag{6.23}$$

gdzie:

$\alpha = 3{,}38\ m^{1/2}s^{-1}$ – współczynnik empiryczny,

d_p – aktualna średnica pęcherzyka.

Obliczenie kończy się w dwóch przypadkach:

1. pęcherzyk gazu osiąga powierzchnię rafinowanego aluminium,
2. stężenie $AlCl_3$ w pęcherzyku osiągnie wartość zerową.

Ilość magnezu usunięta przez jeden pęcherzyk wynosi:

$$\Delta Mg = \frac{2}{3}\left(n_{AlCl_{3,0}} - n_{AlCl_{3,s}}\right) \tag{6.24}$$

gdzie $n_{AlCl_{3,s}}$ – ilość moli $AlCl_3$ obliczona w s-tym kroku obliczeniowym.

Jeśli częstotliwość tworzenia pęcherzyków jest dostatecznie duża, to proces możemy uważać za ciągły.

$$\rho_m V_m \frac{dx_{Mg}}{dt} = -\frac{3f}{2}\left(n_{AlCl_{3,0}} - n_{AlCl_{3,s}}\right) \tag{6.25}$$

gdzie:

V_m – objętość rafinowanego aluminium,

f – częstotliwość powstawania pęcherzyków.

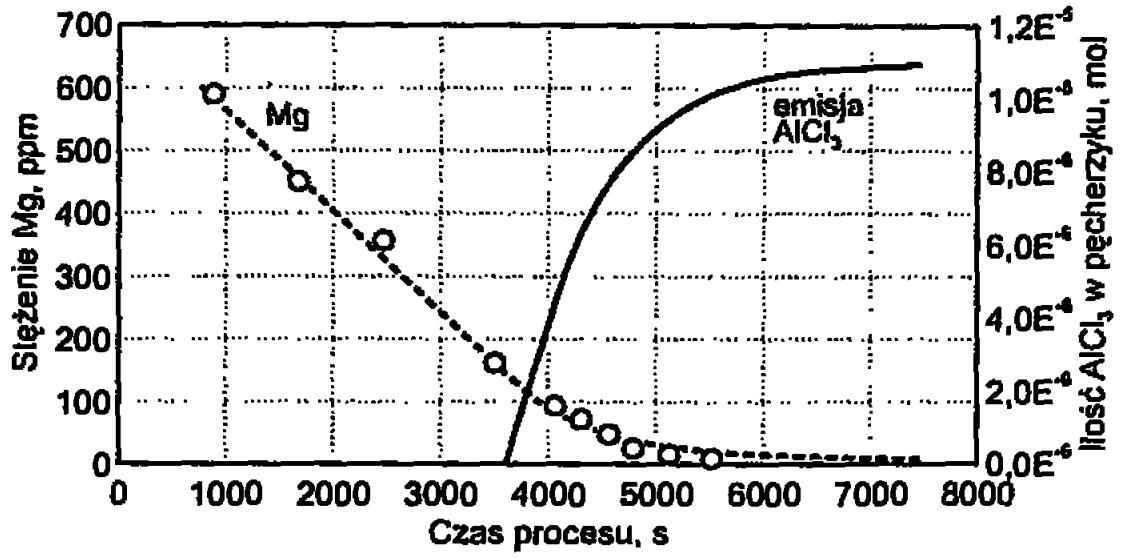
Równanie (6.25) można scalkować, przy czym punktem startowym jest:

$$x_{Mg} = x_{Mg}^0 \quad \text{dla} \quad t = 0 \tag{6.26}$$

Równania (6.25) i (6.19) pozwalają na określenie zmiany stężenia magnezu w czasie procesu, pod warunkiem, że znamy współczynnik przenikania masy (k_m). Zakładając sferyczność pęcherzyków gazu, można oszacować tę stałą z zależności [17]:

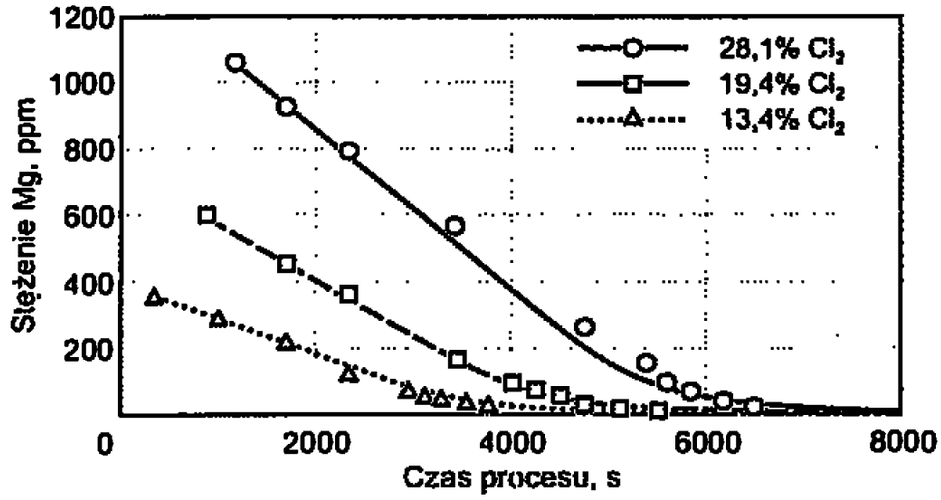
$$k_m = \sqrt{\frac{4D}{\pi}\frac{u_p}{d_p}} \tag{6.27}$$

Wartość k_m oszacowana z tej zależności wynosi 0,062 cm/s, przy czym użycie w obliczeniach tej wielkości dało znaczną rozbieżność pomiędzy wartościami obliczonymi a tymi, które otrzymano z eksperymentu. Wobec tego współczynnik k_m określa się w procedurze dopasowania modelu do danych doświadczalnych (rys. 6.30).



Rys. 6.30. Dopasowanie danych doświadczalnych do modelu w celu wyznaczenia współczynnika przenikania masy k_m [17]

W konsekwencji oznaczona w ten sposób wartość współczynnika transportu masy wynosi k_m = 0,109 cm/s. Zastosowanie takiego współczynnika do innych przypadków pozwala na stwierdzenie, że model odpowiada rzeczywistości (rys. 6.31). Początkowy spadek stężenia magnezu ma wyraźnie prostoliniowy przebieg, co może wskazywać na zerowy rząd reakcji odpowiedzialnej za usuwanie magnezu. Przy stężeniu magnezu około 100 ppm reakcja staje się pierwszego rzędu, przy czym stężenie $AlCl_3$ w gazach procesowych (pęcherzyki po opuszczeniu kąpieli) rośnie bardzo gwałtownie. Jest to zjawisko niepożądane i stąd proces usuwania magnezu powinien być w tym momencie przerwany. Z drugiej strony wartość krytycznego stężenia magnezu zależy od stężenia chloru w gazie ralinującym i ciśnienia gazu.



Rys. 6.31. Porównanie wartości eksperymentalnych z danymi obliczonymi z modelu dla k_m = 0,109 cm/s [17]

6.23. Usuwanie domieszek z aluminium charakteryzujących się dużą prężnością par

Energia swobodna tworzenia $ZnCl_2$ jest większa aniżeli energia swobodna tworzenia $AlCl_3$, co sprawia, że nie możemy usunąć cynku za pomocą chloru przepuszczanego przez ciekły metal. Musimy przeto wykorzystać w tym wypadku wysoką prężność cynku. Pęcherzyk gazu obojętnego przepływający na przykład przez stop Al-Mg-Zn-... nasyca się parami cynku zgodnie z reakcją:

$$Zn_{(Al\text{-}Mg\text{-}Zn...)} = Zn_{(g)} \tag{6.28}$$

Prężność par cynku można obliczyć z zależności:

$$P_{Zn} = P^0_{Zn} \cdot a_{Zn(Al\text{-}Mg\text{-}Zn...)} \tag{6.29}$$

gdzie:

P_{Zn} – prężność par cynku nad stopem Al-Mg-Zn...,

P_{Zn}^{0} – prężność par cynku nad czystym cynkiem,

$a_{Zn(Al\text{-}Mg\text{-}Zn\ ...)}$ – aktywność cynku w stopie Al-Mg-Zn-...

Sterowanie procesem usuwania cynku ze stopów aluminium jest możliwe za pomocą dwóch parametrów: temperatury i stopnia dyspersji (pole powierzchni międzyfazowej) przepuszczanego przez kąpiel gazu. Ten drugi czynnik musi być brany pod uwagę, ponieważ trudno przypuszczać, aby czas przebywania pęcherzyka gazu w metalu był wystarczający do jego nasycenia parami cynku.

Mechanizm usuwania domieszek wyjaśnia rysunek 6.32, gdzie pokazano dyfundujący do pęcherzyka gazu wodór oraz sód. Dla spotykanych w praktyce zawartości wodoru lub sodu w ciekłym aluminium nie ma warunków do ich samorzutnego usunięcia, ponieważ równowagowe ciśnienie H_2 lub $Na_{(g)}$ jest mniejsze od ciśnienia niezbędnego do uformowania się pęcherzyka.

$$P_{H_2} < P_{at.} + \rho \cdot g \cdot h + \frac{2\sigma}{r} \tag{6.30}$$

gdzie:

$P_{at.}$ – ciśnienie atmosferyczne,

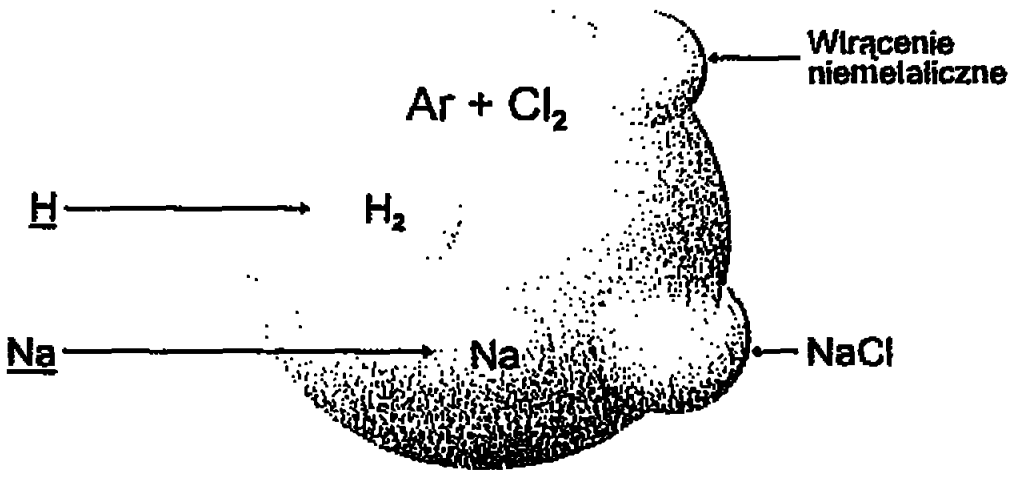
h – głębokość, na której tworzy się pęcherzyk,

ρ – gęstość aluminium,

g – przyspieszenie ziemskie,

r – promień pęcherzyka,

σ – napięcie powierzchniowe aluminium.



Rys. 6.32. Model procesu usuwania wodoru oraz lotnych metali z aluminium za pomocą przepuszczania przez top zdyspergowanego gazu [18]

Wprowadzenie do aluminium gazu obojętnego z dodatkiem chloru lub bez sprawia, że pęcherzyki gazu są nasycane przez wodór, sód i inne lotne domieszki, które dyfundują do nich i w ten sposób są usuwane z rafinowanego metalu. Innymi słowy wprowadzany do kąpieli gaz (np. Ar + Cl_2) posiada odpowiednią energię, aby spełnić warunek wyrażony równaniem (6.30). Poruszające się pęcherzyki gazu oddziałują na otaczający metal jak pompa próżniowa, która zasysa wszelkie lotne domieszki aluminium, a oprócz tego, na skutek zwilżania wtrąceń niemetalicznych przez gaz, są one wynoszone na powierzchnię stopionego metalu.

Jak widać z powyższego schematu, usuwanie lotnych domieszek aluminium jest procesem fizycznym, przy czym bardzo często istotną rolę odgrywają także reakcje chemiczne. Taki proces jest przyspieszony przez zachodzące reakcje chemiczne. W przypadku usuwania wodoru i sodu są to reakcje:

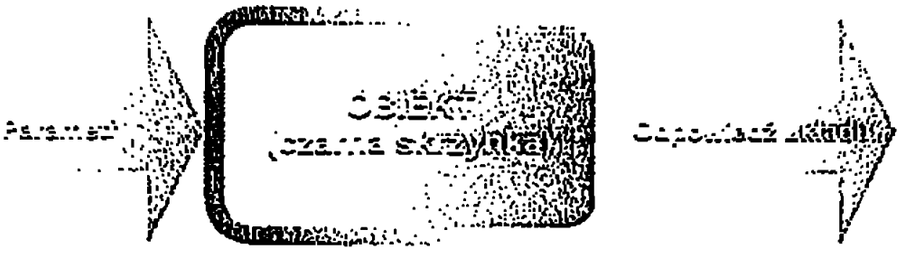
$$[H]_{Al} + 0{,}5Cl_2 = HCl \tag{6.31}$$

$$[Na]_{Al} + 0{,}5Cl_2 = NaCl \tag{6.32}$$

$$2[H]_{Al} = \{H_2\}_{Ar\text{-}Cl_2} \tag{6.33}$$

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl \tag{6.34}$$

Reakcje te będą konsumować wodór oraz sód lub inne metale alkaliczne, co pozwoli na stałe utrzymywanie się dużego gradientu pomiędzy równowagową a rzeczywistą prężnością tych pierwiastków w pęcherzyku gazowym. Przedstawiony mechanizm usuwania domieszek z ciekłego aluminium jest mocno uproszczony, ponieważ w rzeczywistości jest on znacznie bardziej skomplikowany, a nasza wiedza nawet o elementarnych procesach jest niepełna. Jest to powód, dla którego do opisu tego typu procesów tak chętnie sięgamy po metodę „czarnej skrzynki". Zasada tej metody jest prosta (rys. 6.33): na badany układ działamy uogólnioną siłą F_u i badamy reakcję układu R_u, nic zadając sobie trudu znalezienia odpowiedzi na pytanie: „Dlaczego?".



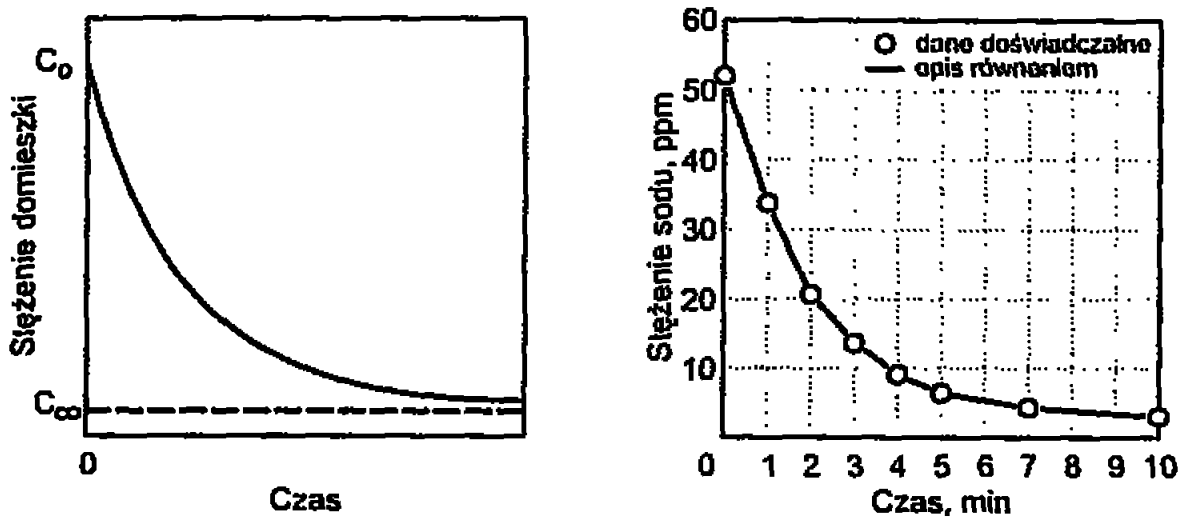
Rys. 6.33. Idea opisu procesu za pomocą metody „czarnej skrzynki"

Dobrym przykładem do zademonstrowania tego typu podejścia jest opis usuwania domieszki z metalu, który charakteryzuje krzywa na rysunku 6.34. W przypadku tego typu procesów zakłada się, że są one opisane równaniem kinetycznym pierwszego rzędu:

$$\frac{C(t)-C_{\infty}}{C_0-C_{\infty}}=\exp(-kt) \tag{6.35}$$

gdzie k – stała szybkości procesu.

Jak łatwo jest zauważyć proces jest scharakteryzowany przez podanie dwóch wielkości k i C_{∞}.



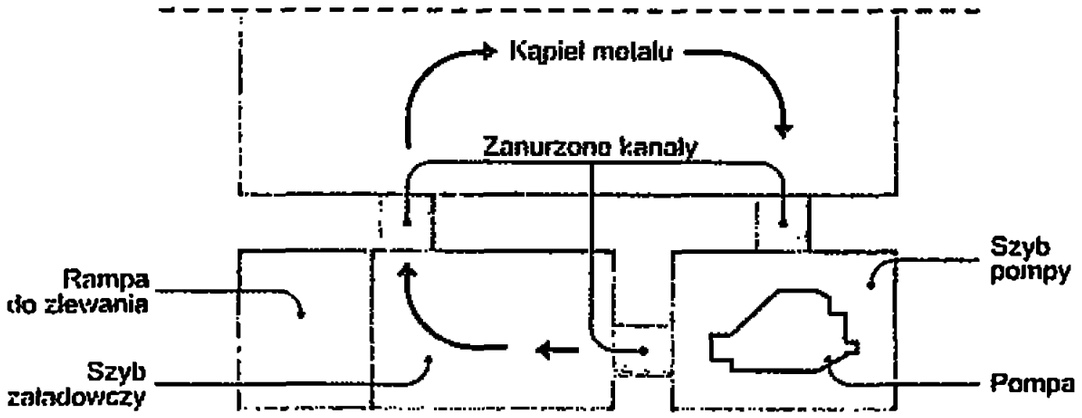
Rys. 6.34. Zmiana stężenia usuwanej domieszki z aluminium w czasie. Proces zachodzi zgodnie z równaniem kinetycznym pierwszego rzędu [18]

Pierwszy parametr (k) nazywamy szybkością procesu usuwania domieszki, natomiast C_{∞} jest stężeniem końcowym danej domieszki. Stężenie końcowe wynika bardzo często z osiągnięcia dynamicznej równowagi pomiędzy procesem usuwania a procesem wprowadzania danej domieszki na powrót do metalu. Przykładem może być usuwanie wodoru z aluminium, przy czym równocześnie wodór jest wprowadzany w wyniku reakcji aluminium z wilgocią obecną w atmosferze pieca:

$$2Al+3H_2O_{(g)}=Al_2O_3+6[H]_{Al} \tag{6.36}$$

Chlor i fluor są bardzo często stosowanymi gazami podczas topienia złomów aluminiowych. Jednakże użycie tych gazów stwarza zagrożenia dla środowiska ze względu na ich ewentualne przedostawanie się do otoczenia. Zastosowanie pomp cyrkulacyjnych z wdmuchiwanym gazem pozwala na zminimalizowanie szkodliwego oddziaływania chlorowców na otoczenie. Zwłaszcza zastosowanie pomp o wysokiej liczbie

obrotów (~1100 obr/min) pozwala na bardzo silne zdyspergowanie podawanego gazu, co umożliwia bardzo efektywne zachodzenie reakcji rafinacyjnych i tym samym prawie zupełne wykorzystanie podawanego do kąpieli chloru lub fluoru. W porównaniu z innymi technologiami chlorowanie przy użyciu pomp jest więc najbardziej bezpieczne. Kinetyka reakcji usuwania magnezu zależy w dużym stopniu od szybkości mieszania metalu, powierzchni rozdziału gaz–metal, temperatury oraz czasu przebywania w metalu pęcherzyków wdmuchiwanego gazu. Temperatura kąpieli powinna wynosić co najmniej 760 °C. Przy prowadzeniu procesu w niższych temperaturach będziemy musieli zużyć znacznie więcej chloru, aby osiągnąć zamierzony stopień eliminacji magnezu. Mieszanie kąpieli może odbywać się za pomocą pompy (np. Metaullics L-35), przez którą można równocześnie podawać chlor, argon, azot lub mieszaninę tych gazów. Pompa jest zainstalowana w studzience pieca o pojemności 30 ton, co ilustruje rysunek 6.35.



Rys. 6.35. Schemat przepływu aluminium w piecu do topienia złomu [19]

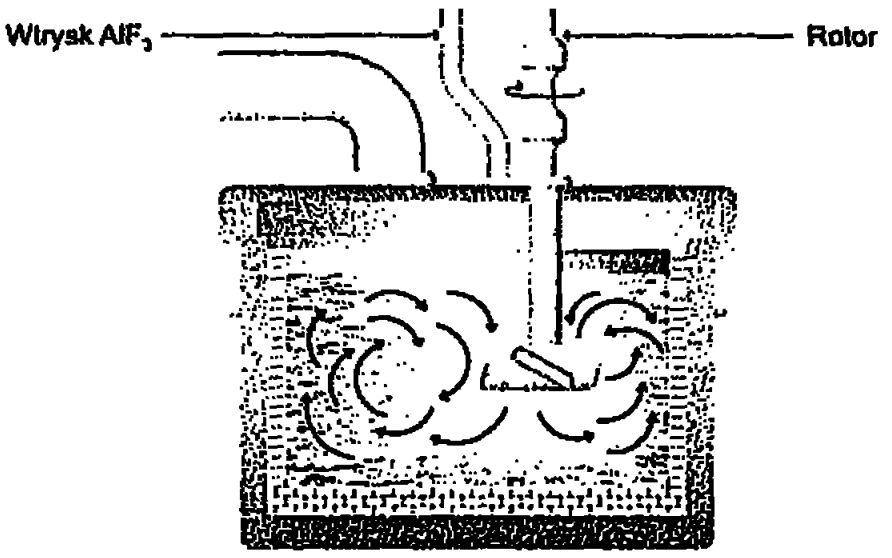
Uzyskiwane wyniki wskazują, iż zarówno stężenie wodoru, jak i ilość wtrąceń można zredukować za pomocą argonu bez dodatku chloru. Jednakże dodatek chloru do argonu znacząco zwiększa zdolność wypłukiwania z kąpieli wtrąceń niemetalicznych. Sód jest także usuwany z kąpieli bardziej efektywnie, gdy zastosujemy dodatek chloru do wypłukującego gazu. Turbulentny ruch aluminium wywołany przez pompę z równoczesnym podawaniem gazu powoduje tworzenie się bardzo drobnych pęcherzyków, które znakomicie przyspieszają procesy wypłukiwania.

Takie domieszki jak Na, K, Ca obniżają właściwości użytkowe aluminium (odporność na korozję, właściwości mechaniczne, podatność na obróbkę plastyczną). Domieszki te należy usunąć, aby ich stężenie nie przekraczało kilku ppm.

W procesie rafinacji aluminium nie stosuje się czystego chloru, ale jego mieszaninę z argonem lub azotem. Zawartość chloru w tych mieszaninach waha się w granicach 1–20%.

W procesach recyklingu aluminium prawie zawsze musimy usuwać część magnezu (materialem wsadowym jest zlom o różnych skladach), aby sprostać wymaganiom co do skladu metalu, który z reguly jest używany do wykonywania odlewów. Nadmiar magnezu usuwamy z aluminium przez przepuszczanie gazów obojętnych (Ar, N_2) ze znaczną zawartością chloru (Cl_2). Magnez zawarty w aluminium reaguje z chlorem i tworzy się chlorek magnezu $MgCl_2$, który wyplywa na powierzchnię metalu i jest z niej usuwany. Proces usuwania sodu często rozpoczynany jest już w piecu, którego zadaniem jest przechowywanie aluminium w stanie ciekłym. W tym celu przez grafitowe lance wprowadza się odpowiednią mieszankę gazu (np. 20% Cl_2 + 80% N_2), ale w tym wypadku stopień dyspersji gazu w metalu nie jest duży, dlatego wydajność tej metody także nie jest duża.

Obecnie stosuje się trzy technologie: Alpur, Hycast i Snif, które zapewniają bardzo wysoki stopień zdyspergowania gazu w ciekłym aluminium. Ilość zużywanego gazu w takim urządzeniu wynosi tylko 0,5 l/kg metalu, przy czym jego sklad wynosi 99% Ar + 1% Cl_2. Dzięki takiemu urządzeniu poziom wodoru w metalu spada do 0,1 ml/100g Al, a stężenie sodu z 5 ppm do 1–2 ppm. Oprócz tego okolo 75% wtrąceń o rozmiarach poniżej 10 μm jest usuwane dzięki wysokiemu zdyspergowaniu gazu w metalu. Wydajność urządzenia wynosi okolo 1500 kg/min, a ilość gazu przepuszczana przez jeden rotor wynosi okolo 10 m^3/min. W urządzeniu pracuje od jednego do trzech rotorów.



Rys. 6.36. Schemat urządzenia firmy Alcan do usuwania sodu z aluminium [20]

Bardzo efektywną technologię usuwania sodu z aluminium zastosowala firma ALCAN pod nazwą TAC (Treatment of Aluminium in Crucible). Proces ten odbywa się w kadzi (rys. 6.36) i polega on na intensywnym mieszaniu kąpieli za pomocą mieszadla

mechanicznego, przy czym podczas mieszania wprowadza się fluorek glinu AlF_3 w postaci bardzo drobnego proszku. AlF_3 reaguje z różnego rodzaju domieszkami i tworzy odpowiednie sole:

$$3[Na]_{Al} + AlF_3 = 3NaF + [Al]_{Al} \quad (6.37)$$

$$3[Li]_{Al} + AlF_3 = 3LiF + [Al]_{Al} \quad (6.38)$$

.....

Proces jest bardzo szybki i dodatek około 2 kg AlF_3 na tonę aluminium wystarczy do obniżenia zawartości sodu do poziomu 3–5 ppm w ciągu kilku minut.

Temperatura topienia powstających chlorków metali waha się w granicach 933–1100 K, przy czym roztwory chlorków tworzą bardzo nisko topliwe eutektyki. To oznacza, że powstające w kąpieli chlorki metali domieszek są wynoszone na powierzchnię kąpieli w formie cieklej. Jeśli prężność powstających chlorków jest duża, to ich pary nasycają pęcherzyki mieszaniny argonu z chlorem i w ten sposób domieszki są także usuwane z kąpieli, a powstająca faza ciekłych chlorków jest unoszona na różne sposoby w zależności od sił napięcia międzyfazowego na granicy:

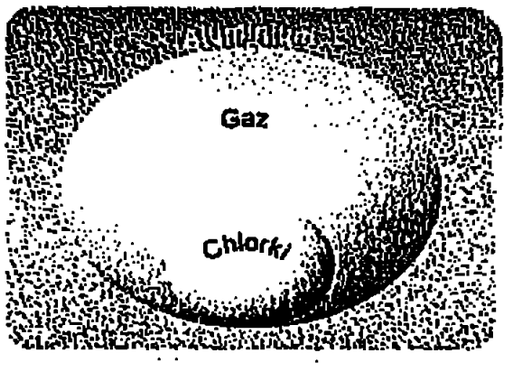
- aluminium – stopione chlorki – γ_{a-ch},
- aluminium – gaz – γ_{a-g},
- stopione chlorki – gaz – γ_{ch-g}.

Możliwe są cztery hipotetyczne przypadki unoszenia soli z kąpieli:

1. Powstałe chlorki nie zwilżają aluminium, co jest równoważne warunkowi:

$$\gamma_{a-ch} > \gamma_{a-g} + \gamma_{ch-g} \quad (6.39)$$

Wówczas stopione chlorki są uwięzione wewnątrz pęcherzyka, co ilustruje rysunek 6.37.

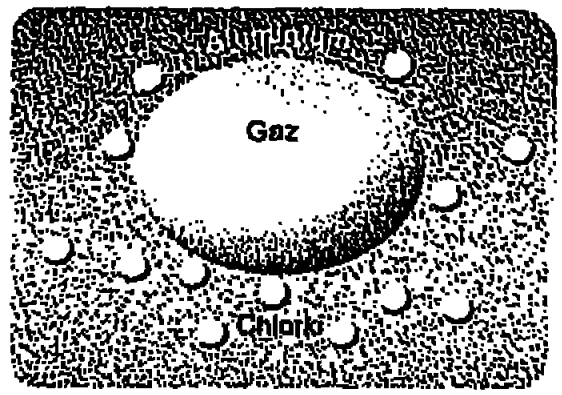


Rys. 6.37. Wzajemne położenie soli i gazu w kąpieli aluminiowej w przypadku całkowitej zwilżalności soli przez gaz [21]

2. Powstałe chlorki są zwilżane przez aluminium i wówczas zachodzi relacja:

$$\gamma_{ch-g} > \gamma_{a-g} + \gamma_{a-ch} \tag{6.40}$$

W tym przypadku tylko część powstałych chlorków może być doczepiona do powierzchni pęcherzyka, natomiast pozostała część chlorków może być uwięziona w metalu (rys. 6.38). Jest to na szczęście sytuacja mało prawdopodobna, ponieważ wartości γ_{ch-g} są zazwyczaj małe.



Rys. 6.38. Wzajemne położenie soli i gazu w kąpieli aluminiowej w przypadku całkowitej zwilżalności soli przez aluminium [21]

3. Aluminium jest zwilżane przez stopione chlorki. W takim przypadku zachodzi następująca relacja:

$$\gamma_{a-g} > \gamma_{a-ch} + \gamma_{ch-g} \tag{6.41}$$

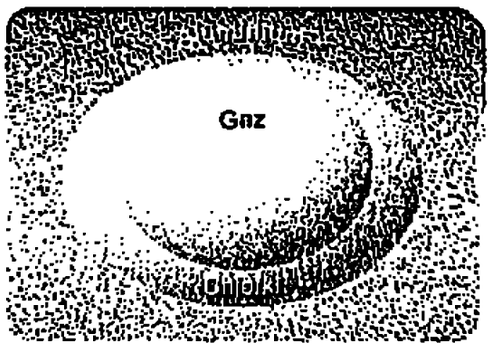
W tym przypadku powierzchnia międzyfazowa aluminium–gaz jest pokryta warstwą chlorków, co ilustruje rysunek 6.39. W przypadku gdy pęcherzyk będzie dostatecznie duży, to wówczas podczas jego ruchu na skutek tarcia i powstających turbulencji może następować odrywanie się małych fragmentów warstwy soli.

4. W rzeczywistości rzadko występuje zjawisko „całkowitej zwilżalności" jednej fazy przez drugą. Są to zwilżalności częściowe i dlatego ten przypadek jest najbardziej prawdopodobny. Charakteryzuje się on zachodzeniem relacji:

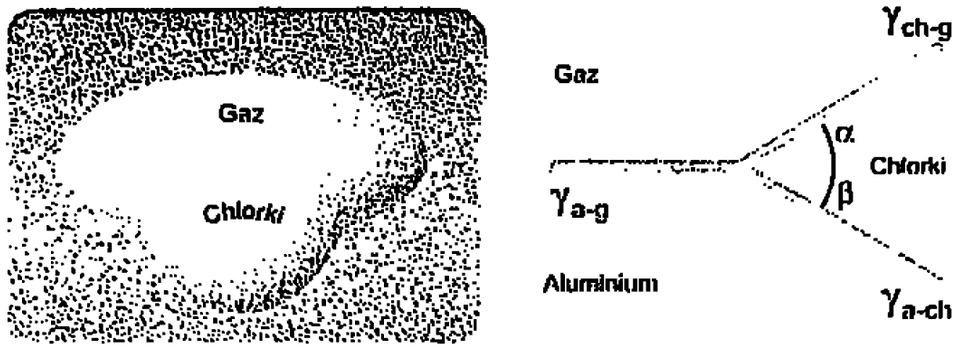
$$\gamma_{a-g} = \gamma_{a-ch} \cos\beta + \gamma_{ch-g} \cos\alpha \tag{6.42}$$

Rysunek 6.40 ilustruje sytuację, w której występuje tylko częściowa zwilżalność faz. Jest to bardzo skomplikowany przypadek, gdyż to, czy chlorki będą przemieszczać się na powierzchnię metalu, będzie zależało od wzajemnej relacji pomiędzy gęstościami tych faz oraz od rzeczywistych wartości napięć międzyfazowych. Pęcherzyk gazu

będzie miał zawsze tendencję do szybszego poruszania się w warstwie metalu aniżeli stopione sole. Można sobie wyobrazić sytuację, kiedy sole oderwą się od pęcherzyka w przypadku, gdy ich masa osiągnie wartość krytyczną.



Rys. 6.39. Wzajemne położenie soli i gazu w kąpieli aluminiowej w przypadku całkowitej zwilżalności aluminium przez sole [21]



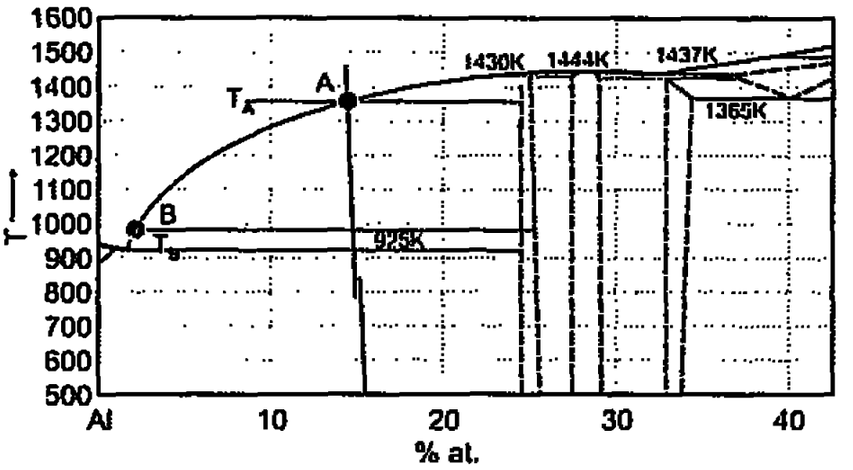
Rys. 6.40. Rzeczywiste usytuowanie się soli względem pęcherzyka gazowego w kąpieli aluminiowej [21]

Z powyższych rozważań wynika, iż bardzo istotną rolę w procesach topienia złomu aluminiowego z udziałem stopionych soli będzie odgrywała energia powierzchniowa na granicy faz. Wielkości te można zmierzyć za pomocą techniki rentgenowskiej, przez pomiar kształtu kropli aluminium otoczonego stopionymi solami. I tak w przypadku aluminium w czystym kriolicie ($3NaF \cdot AlF_3$) energia ta wynosi 481 mJ/m^2, natomiast przy obniżeniu liczby kriolitowej (NaF/AlF_3) do wartości 1,5 energia powierzchniowa wzrasta do 650 mJ/m^2. Tendencja ta staje się oczywista, jeśli skojarzymy, że sód jest pierwiastkiem powierzchniowo aktywnym w stosunku do aluminium. Innymi słowy energia powierzchniowa pomiędzy fazami aluminium–roztwór stopionych soli zależy bardzo od składu soli i ten fakt jest powszechnie wykorzystywany przy wyborze składu topników.

6.24. Usuwanie żelaza z ciekłego aluminium

Domieszka żelaza w aluminium nie może być usunięta w prosty sposób, np. przez świeżenie, ponieważ powinowactwo glinu do tlenu jest znacznie większe aniżeli żelaza do tlenu. Przy przeróbce złomów aluminiowych, prowadzi się separację magnetyczną, niemniej nawet w tym przypadku, po stopieniu złomu, średnia zawartość żelaza w otrzymywanych stopach rzadko spada poniżej 0,4%.

Rafinację aluminium od żelaza można przeprowadzić przez częściową krystalizację stopu, w wyniku której stężenie szkodliwych domieszek jest większe w jednej z faz. To, ile tych domieszek pozostanie w ciekłym lub stałym metalu, zależy przede wszystkim od kształtu wykresu fazowego rafinowanego stopu. Generalnie, stężenie usuwanej domieszki zależy od współczynnika podziału domieszki pomiędzy ciecz i wydzielającą się z niej fazę stałą. Rysunek 6.41 objaśnia współczynnik podziału żelaza podczas schładzania stopu Al-Fe.



Rys. 6.41. Podział żelaza pomiędzy fazę stałą i fazę ciekłą podczas schładzania stopu Al-Fe

Schładzany stop Al-Fe zaczyna wykrystalizowywać w temperaturze T_A związek międzymetaliczny bogaty w żelazo (około 25% at.). W temperaturze T_B skład cieczy dany jest przez punkt B. Współczynnik podziału żelaza definiujemy za pomocą relacji:

$$k = \frac{C_{Fe,l}}{C_{Fe,s}} \tag{6.43}$$

Współczynnik podziału żelaza k jest mniejszy od jedności, co oznacza, że w takim przypadku stężenie domieszki (Fe) w krystalizującej fazie jest większe aniżeli w cieczy i możliwe jest częściowe usunięcie domieszki. Tabela 6.5 podaje współczynniki podziału różnych domieszek w układach podwójnych Al-X.

Tabela 6.5

Współczynniki podziału $k = C_{i,l}/C_{i,s}$ dla różnych domieszek aluminium [22]

Pierwiastek	k	Pierwiastek	k
Na	0,001	Bi	0,05
K	<0,01	Ti	7
Mg	0,5	Zr	6,5
Ca	0,02	V	6,7
Sr	<0,01	Cr	2
Mn	0,7	Cu	0,15
Fe	0,03	Zn	0,4
Pb	<0,01	Si	0,13

Proces polega na topieniu aluminium w ogrzewanym pojemniku, który posiada kilka bardzo wąskich powierzchni, które są chłodzone. Okresowo spuszcza się aluminium i usuwa powstałe kryształy metalu.

6.25. Rafinacja aluminium w próżni

Rafinacja aluminium w próżni może przebiegać wówczas, gdy domieszkami są pierwiastki lotne. Harris [23] opracował model matematyczny procesu odpędzania lotnych domieszek z roztworów metali w próżni. Tabela 6.6 podaje współczynniki odparowywania różnych domieszek aluminium, przy czym odpędzenie domieszki jest możliwe wówczas, gdy wartość tego współczynnika jest większa od jedności.

Tabela 6.6

Współczynniki odparowywania różnych domieszek „X" ze stopów Al-X [23]

Domieszka „X"	Współczynnik odparowywania
Ca	$1{,}6 \cdot 10^{6}$
Li	$1{,}5 \cdot 10^{6}$
Mg	$6{,}2 \cdot 10^{6}$
Na	$6{,}0 \cdot 10^{10}$
Pb	$1{,}1 \cdot 10^{6}$
Zn	$4{,}8 \cdot 10^{8}$
Cu	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$
Fe	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$
Mu	$5{,}2 \cdot 10^{-2}$
Si	$1{,}9 \cdot 10^{-6}$

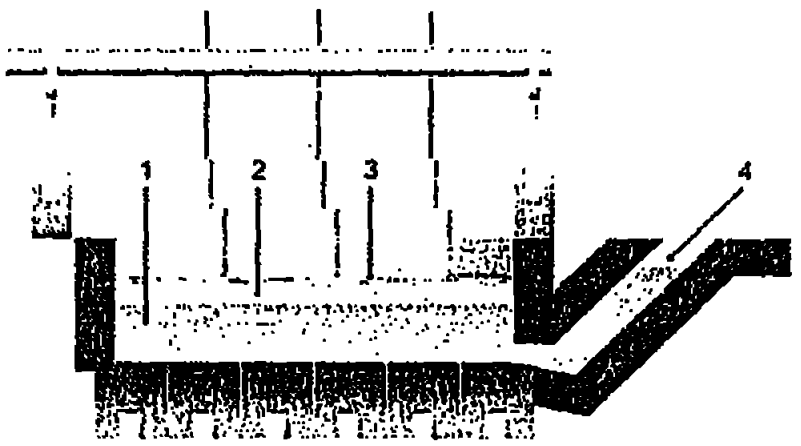
Z tabeli widać, że takie domieszki aluminium jak Fe, Si, Mn i Cu nie mogą zostać odpędzone nawet w próżni. Natomiast Zn, Mg, Pb, Na, Ca i Li są łatwo usuwalne w wyniku topienia złomów w próżni. Niestety z punktu widzenia ekonomii proces jest nieopłacalny.

6.26. Rafinacja ciekłego aluminium za pomocą pola magnetycznego

Zasadniczo nie ma techniki usuwania żelaza z ciekłego aluminium za pomocą metody magnetycznej, niemniej pojawiły się pierwsze doniesienia o możliwości usuwania związków międzymetalicznych bogatych w żelazo za pomocą tej metody.

6.27. Rafinacja elektrolityczna aluminium

Rafinacja elektrolityczna jest najbardziej skuteczną metodą usuwania Fe i Si. Proces elektrorafinacji aluminium prowadzi się w temperaturze 750–900 °C w elektrolizerze, którego schemat przedstawia rysunek 6.42. W elektrolizerze są trzy warstwy, przy czym anodą jest rafinowane aluminium (1), do którego dodaje się miedzi celem zwiększenia gęstości. Drugą warstwą jest elektrolit (2), który zawiera 15–17% NaF; 48–50% AlF_3; 15% CaF_2 i około 17–20% BaF_2. Trzecią warstwą (3) jest oczyszczone aluminium. Kanał (4) służy do załadunku zanieczyszczonego aluminium. Jest to jednak metoda niezwykle droga. Zużycie energii elektrycznej w tej metodzie wynosi 17–18 kWh/kg Al i jest ono wyższe od zużycia energii podczas otrzymywania Al ze źródeł pierwotnych (13–14 kWh/kg Al). Metoda ta jest rzadko stosowana w praktyce, przy czym wyjątkiem jest konieczność otrzymywania bardzo czystego aluminium.



Rys. 6.42. Schemat elektrolizera do rafinacji aluminium: 1 – warstwa rafinowanego aluminium, 2 – warstwa elektrolitu, 3 – warstwa oczyszczonego aluminium, 4 – kanał załadowczo-wyładowczy

6.28. Rafinacja aluminium przez formowanie i separację związków metalicznych

Technika wykorzystująca formowanie się wysokotopliwych związków międzymetalicznych w wieloskładnikowych roztworach metali jest szeroko stosowana w procesach rafinacji wielu metali. Dla przykładu, do kąpieli ołowiowej dodaje się siarki celem usunięcia miedzi, cynk dodajemy do ołowiu zawierającego srebro celem związania go w wysokotopliwe związki typu Zn_pAg_q. Metale ziem alkalicznych, które łączą się z bizmutem (tworząc bizmutki), mogą być stosowane do usuwania Bi z ołowiu. W procesach rafinacji aluminium znane są różne sposoby prowadzenia procesu rafinacji z wykorzystaniem tej metody. Oto niektóre z nich:

- Do stopu aluminium dodaje się niewielkie ilości takich metali jak Mo, W, V, Cr, Mn w odpowiednich ilościach, po czym otrzymany stop jest schładzany do temperatury około 700 °C, a następnie roztwór jest filtrowany. W wyniku takiego zabiegu wprowadzone domieszki i zanieczyszczenia tworzą wysokotopliwe związki międzymetaliczne w formie wydzieleń, które osadzają się na filtrach ceramicznych podczas filtrowania. Dla przykładu, stop aluminium zawierający: 16,9% Si; 2% Fe; 0,8% Ti; 0,3% Zr był rafinowany za pomocą tej metody i w efekcie otrzymano stop o zawartości: 11,0% Si; 0,15% Fe; 0,33% Ti; 0,02% Zr oraz śladowe ilości Mo, W, V i Cr.
- Eutektyczny stop Al-Si zanieczyszczony żelazem i tytanem rafinujemy w ten sposób, że dodaje się Cr i Mn w takich ilościach, aby stosunek Fe/Si wynosił 0,2–1,1, natomiast stosunek Cr/Mn ma wynieść 0,1–20. Stop jest następnie schładzany do temperatury 590–660 °C, a następnie filtrowany.

Przypatrzmy się wynikom dwóch eksperymentów, które obrazują proces rafinacji za pomocą tej metody. Do eksperymentu wybrano stop aluminium zawierający Si – 12%; Fe – 6,0%; Mn – 1,5%; Cr – 0,2%. Taki stop zapewnia warunki do utworzenia związku międzymetalicznego $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$, który wydziela się z ciekłego metalu.

Pierwszy eksperyment polegał na stopieniu 12 kg stopu w piecu indukcyjnym, przy czym temperatura kąpieli wynosiła 850 °C. Stop pozostawał w tej temperaturze przez 45 minut, po czym schładzano go do niższej temperatury z szybkością 15 °C/min.

W tej niższej temperaturze wytrzymywano stop przez różne okresy, co ilustruje tabela 6.7.

Zarówno kąpiel, jak i pozostałość na filtrach były analizowane. Rysunki 6.41–6.43 pokazują wyniki tego eksperymentu. Natomiast pozostałość na filtrze posiadała skład przedstawiony w tabeli 6.8.

Rysunek 6.43 pokazuje, iż ze wzrostem czasu odstawania rafinowanego stopu w wybranej temperaturze, stężenie żelaza ulega obniżeniu i całkowita masa metalu również nieznacznie maleje. Spowodowane to jest tym, że oprócz wydzieleń związków międzymetalicznych, na filtrze pozostaje także część aluminium.

Tabela 6.7

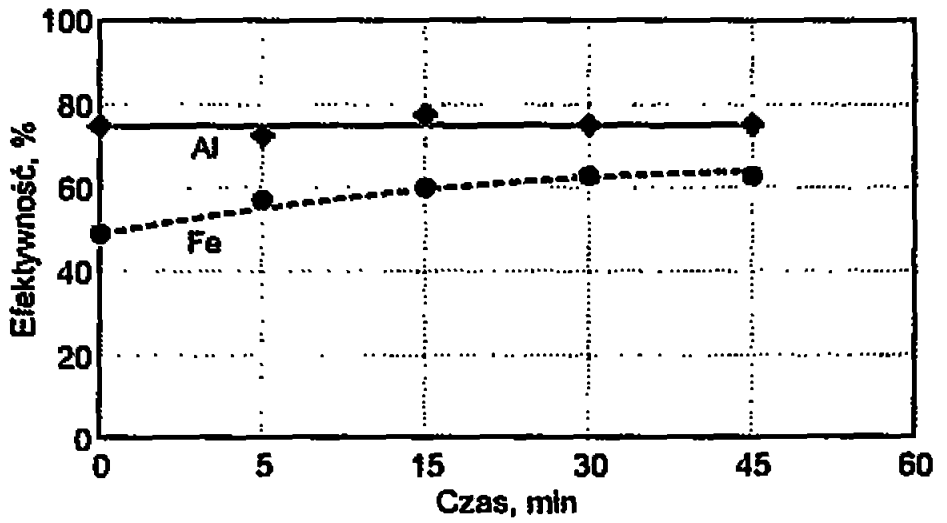
Warunki prowadzenia eksperymentu [22]

Eksperyment	Temperatura odstawania, °C	Czas odstawania, min	Porowatość filtra liczba porów/cal
1	600	30	10
2	600	30	20
3	600	30	30
4	600	45	20
5	600	15	20
6	600	5	20
7	600	0	20
8	615	30	20
9	630	30	20

Tabela 6.8

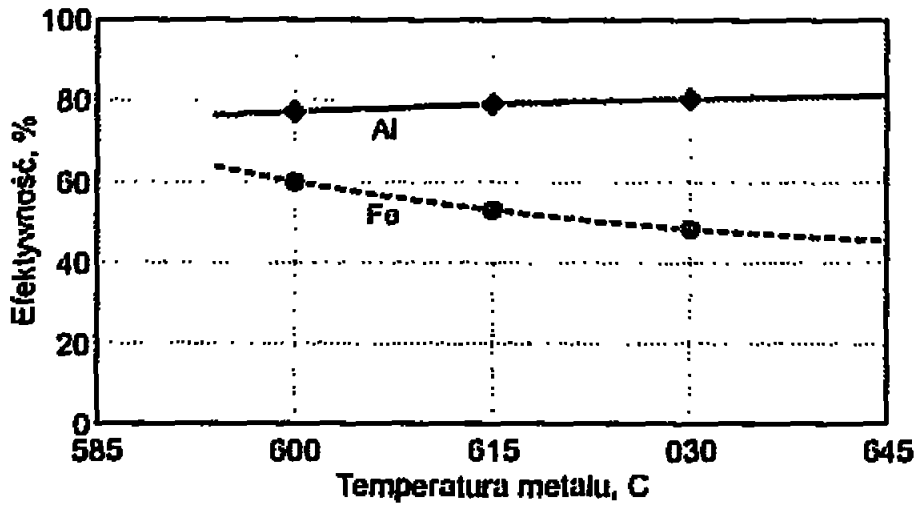
Skład chemiczny wytrąconych na filtrze związków międzymetalicznych [22]

Eksperyment	Si	Fe	Mn	Cr
1	11,0	7,8	5,4	0,89
2	11,5	6,5	5,4	0,93
4	11,2	5,8	5,2	0,77
5	11,6	5,9	4.7	0,80
9	11,0	9,9	5,3	0,95

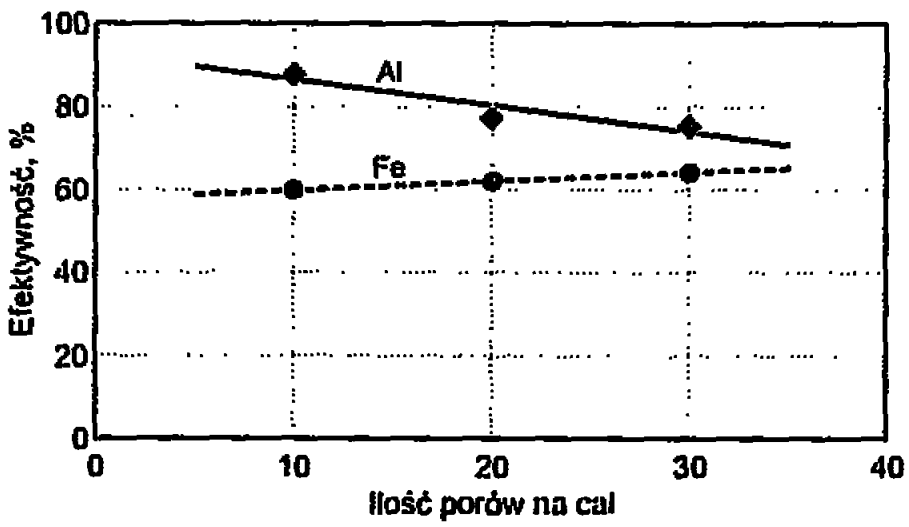


Rys. 6.43. Zależność efektywności usuwania żelaza ze stopu od czasu procesu [22]

Generalnie można stwierdzić, że układ zbliża się do równowagi termodynamicznej. Rysunek 6.44 ilustruje to, czego można się spodziewać, a mianowicie stopień usunięcia żelaza ze stopu maleje ze wzrostem temperatury. Natomiast rysunek 6.45 wskazuje na to, że filtry o małej porowatości zatrzymują także drobne wydzielenia kryształów związku międzymetalicznego i dzięki temu wzrasta stopień usunięcia żelaza, ale równocześnie spada ilość wyrafinowanego stopu. Generalnie filtry o dużej liczbie porów na określonej długości bardzo szybko ulegają zablokowaniu.



Rys. 6.44. Zależność efektywności usuwania Fe ze stopów aluminiowych od temperatury odstawania kąpieli metalicznej [22]



Rys. 6.45. Zależność efektywności usuwania żelaza ze stopu Al od rodzaju zastosowanego filtra ceramicznego [22]

Drugi eksperyment polegał na stopieniu stopu o masie 50,5 kg w piecu oporowym o temperaturze 840 °C. Stop znajdował się w tyglu o takich wymiarach, że wysokość

słupa metalu wynosiła 35 cm, przy czym stop był wytrzymywany w piecu przez okres trzech godzin w temperaturze 840 °C.

Następnie stop był wolno schładzany z szybkością około 1 °C/min do temperatury 600 °C, w której był następnie wytrzymywany przez 48 godzin.

Po zakończeniu eksperymentu stop był dekantowany (zlewany znad osadu), przy czym powstałe kryształy były analizowane. Także próbki ciekłego metalu były pobierane i poddawane analizie chemicznej. Tabela 6.9 ilustruje zmianę składu chemicznego w czasie prowadzenia eksperymentu.

Tabela 6.9

Skład chemiczny stopu przed i po osiągnięciu temperatury odstawania [22]

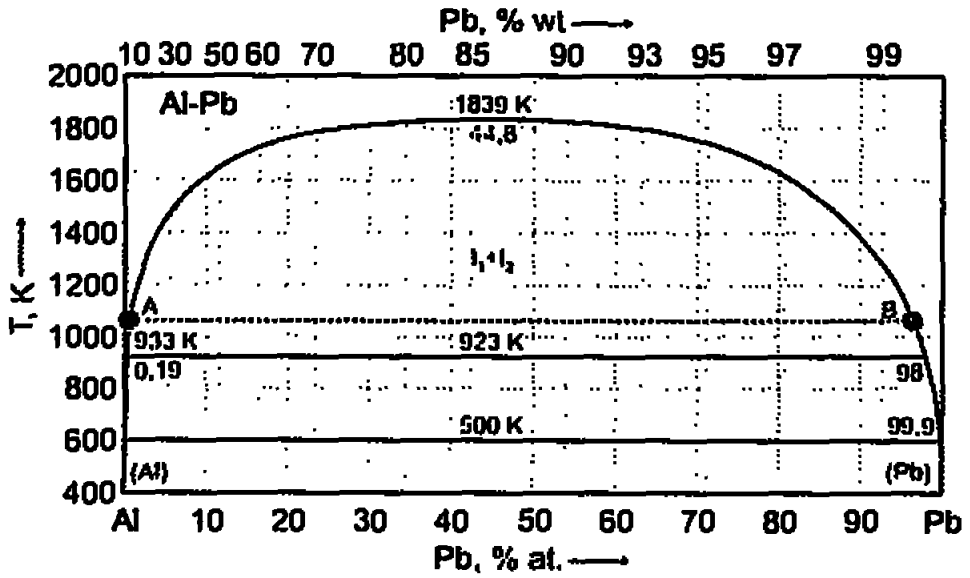
Czas odstawania, [godziny]	Temperatura [K]	Si %	Fe %	Mn %	Cr %
–4,5	840	10,8	6,09	1,56	0,26
–6,5	695	11,0	1,78	1,23	0,15
0	600	11,0	0,73	0,29	0,009
3	601	11,0	0,69	0,27	0,008
48	600	10,9	0,65	0,25	0,006

Natomiast skład chemiczny pozostałości krystalicznej był taki, że odpowiadał związkowi międzymetalicznemu $Al_{68,9}Si_{15,8}Fe_{8,0}Mn_{6,7}Cr_{0,6}$. Rysunek 6.46 pokazuje fotografię wydzielonego kryształu.

Rys. 6.46. Fotografia wydzielonego kryształu [22]

6.29. Usuwanie Pb z aluminium

Można usuwać ołów z aluminium, wykorzystując właściwości układu Al-Pb (rys. 6.47). Podczas schładzania metalu następuje rozwarstwienie stopu na dwa, przy czym jeden z nich jest prawie czystym aluminium (punkt *A*), a drugi prawie czystym ołowiem (punkt *B*). Jeśli zawartość ołowiu w aluminium jest znaczna, to jest to dobry sposób na jego częściowe usunięcie.



Rys. 6.47. Układ równowag stopów Al-Pb [24]

W przypadku gdy stężenie ołowiu w aluminium jest poniżej składu eutektycznego (0,19% at.), to wówczas możemy do aluminium dodać sodu lub potasu. I w tym przypadku stop ulegnie rozwarstwieniu. Współczynnik aktywności Pb w aluminium jest większy aniżeli współczynnik aktywności ołowiu w warstwie bogatej w sód i wobec tego współczynnik podziału ołowiu pomiędzy sód i aluminium będzie większy od jedności:

$$k = \frac{\gamma_{Pb[Al]}}{\gamma_{Pb[Na]}} > 1 \qquad (6.44)$$

Badania laboratoryjne potwierdziły możliwość usunięcia ołowiu na tej drodze [24], ale stwierdzono ogromne trudności z wprowadzeniem sodu (lub potasu) do aluminium.

6.30. Zastosowanie stałych wymieniaczy jonowych w procesach rafinacji aluminium

The U.S. Bureau of Mines opracował nową technologię odzysku domieszek metali ze złomów aluminium. Jest ona oparta na zastosowaniu stałych wymieniaczy jonowych

(ESC = Engineered Scavenger Compounds), które są zbudowane z tlenków metali, a ich struktura zawiera kanały o takich wymiarach, że mogą być tam magazynowane jony o określonych rozmiarach i ładunkach. Działają one selektywnie, przy czym proces odwrotny, tzn. wyprowadzenie tych jonów, zachodzi łatwo i wymieniacz może być użyty powtórnie. Opracowane są obecnie wymieniacze jonowe do usuwania Li i Mg ze stopów aluminiowych. Stopy Al-Li nie są poddawane recyklingowi za pomocą metod konwencjonalnych. Z praktycznego punktu widzenia najlepszym wyjściem byłby odzysk Li, a następnie przerób pozostałego aluminium na drodze konwencjonalnej.

Można wyróżnić kilka sposobów przerobu tych stopów, a mianowicie:

- zastosowanie topników, chlorowanie,
- elektroliza stopu metodą trzech warstw,
- destylacja w próżni.

Zastosowanie topników oraz elektrolizy sprawia, że usuwany jest nie tylko Li, ale także inne metale. Metoda destylacji w próżni także nie jest selektywna, ponieważ usuwany jest Li, Mg i Zn. Wszystkie więc metody wymagają dodatkowego etapu oczyszczania litu. Natomiast technologia odzysku litu za pomocą stałych wymieniaczy jonowych posiada wiele zalet:

- Li jest selektywnie ekstrahowany ze stopu,
- ekstrakcja Li, a następnie jego odzysk są bardzo szybkie,
- proces zachodzi w niższych temperaturach,
- Li jest chroniony przed utlenianiem w chwili wbudowania go w wymieniacz jonowy.

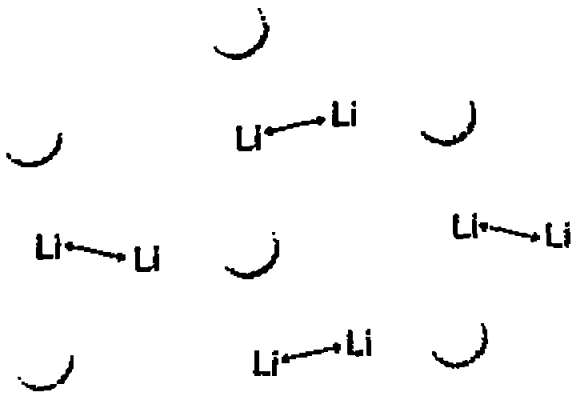
Stopy odlewnicze Al-Mg nie mogą zawierać więcej niż 0,1–0,6% Mg i dlatego musimy obniżyć poziom Mg w stopach aluminium, jeśli zawartość magnezu w nich jest wyższa. Magnez możemy usunąć na różne sposoby:

- utlenienie Mg podczas topienia złomu,
- destylacja stopu w próżni,
- reakcja z chlorem (Cl_2).

Pierwszy i drugi sposób jest kosztowny, natomiast trzeci jest bardzo trudny ze względu na ochronę środowiska. Stąd się wzięły poszukiwania stałych wymieniaczy jonowych, takich jak $Li_2Ti_3O_7$, do selektywnego usuwania Li i Mg ze złomów aluminiowych.

Wymieniacz jonowy $Li_2Ti_3O_7$ można utworzyć w wyniku reakcji 1 mola Li_2CO_3 z 3 molami TiO_2. Te dwie substancje miesza się bardzo starannie, po czym ogrzewa się je w temperaturze 900 °C przez dwie godziny celem dokonania rozkładu węglanu litu na Li_2O i CO_2. Następnie mieszanina jest prażona w temperaturze 1100 °C przez cztery godziny celem dokonania syntezy wymieniacza jonowego $Li_2Ti_3O_7$. Aby utworzyć granulki z tego materiału, należy go prażyć jeszcze przez dalsze 40 godzin. Jeśli chcemy otrzymać materiał uformowany w kształcie granulek, to po sprasowaniu na ten

kształt musi on być prażony w temperaturze 1200 °C przez 20 godzin. Zarówno wypalanie jak i spiekanie prowadzi się w powietrzu. Otrzymany wymieniacz jonowy $Li_2O \cdot 3TiO_2$ posiada unikalną strukturę (rys. 6.48), która pozwala na wbudowywanie się jonów o określonych rozmiarach i ładunku (np. Mg^{2+} – 1,32 Å; Li^+ – 1,36 Å).



Rys. 6.48. Budowa wymieniacza jonowego $Li_2O \cdot 3TiO_2$ [25]

Próby ze stałym wymieniaczem jonowym przeprowadzono w przypadku trzech stopów o składzie podanym w tabeli 6.10.

Tabela 6.10

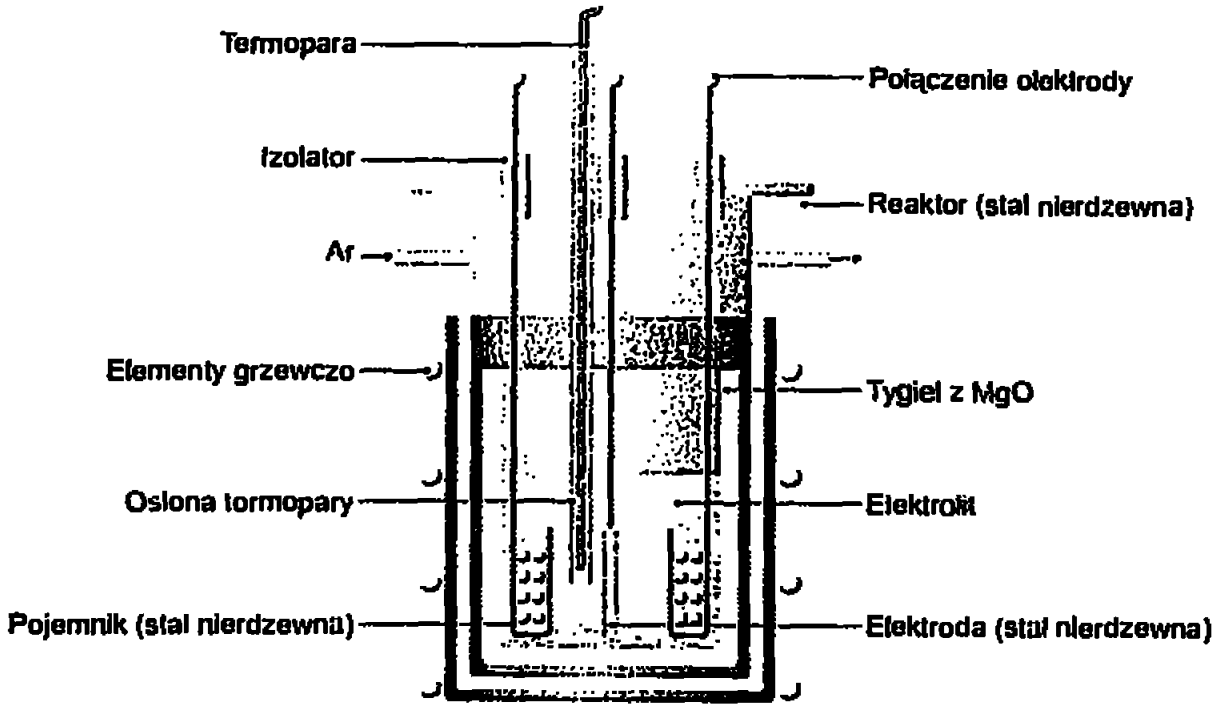
Składy stopów poddane rafinacji

Złom stopu	Al	Li	K	Mg	Si	Cu
Al-Li	88	1,45	0,02	6,80	0,10	0,02
Al-Li	89	1,53	0,02	6,60	0,10	0,20
Al-Mg	95,2	0,00	0,06	6,28	0,29	0,46

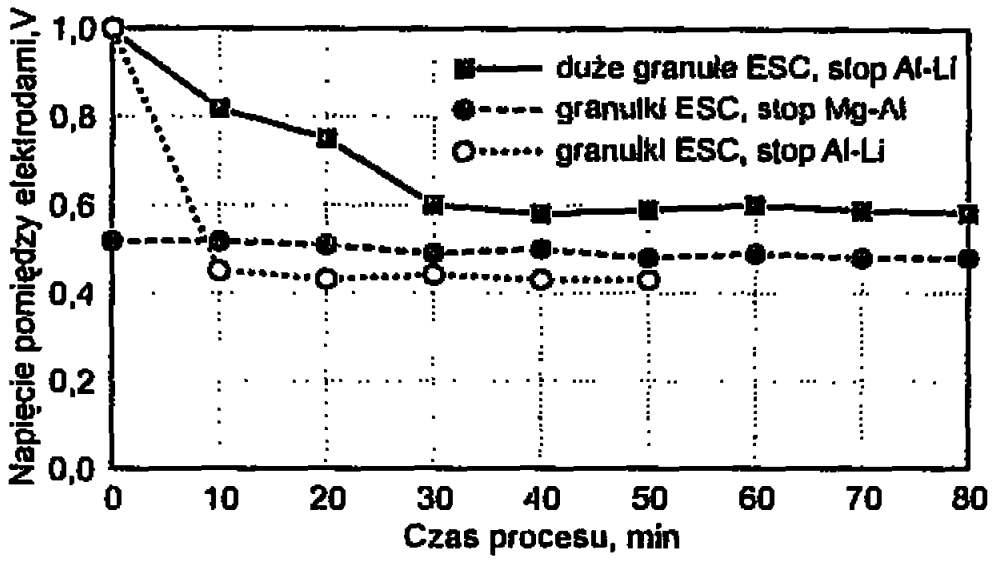
Urządzenie do badań przedstawia rysunek 6.49. Elektrolitem w elektrolizerze była mieszanina eutektyczna LiCl-KCl o temperaturze topienia 360 °C, którą umieszczono w tyglu magnezytowym.

Elektrolizer był podgrzewany do temperatury 400–700 °C, przy czym elektrodami były dwa koszyczki, jeden z wymieniaczem jonowym, a drugi ze stopem Al-Li. Po osiągnięciu równowagi termicznej włączano prąd i wobec tego zaczynała zachodzić reakcja:

$$xLi + Li_2Ti_3O_7 = Li_{2+x}Ti_3O_7 \qquad (6.45)$$



Rys. 6.49. Schemat elektrolizera do usuwania Li ze stopów Al-Li [25]



Rys. 6.50. Zależność potencjału pomiędzy elektrodami od czasu procesu [25]

Zbiór krzywych obrazujących spadek potencjału wraz z czasem ilustruje rysunek 6.50. Z rysunku widać, że reakcja zachodzi bardzo szybko, zwłaszcza gdy wymieniacz jonowy jest w formie ziarenek. W przypadku granulek nieco dłuższy czas reakcji można tłumaczyć większą drogą, którą muszą przebyć kationy Li wewnątrz wymieniacza. Prędkość reakcji zależy od temperatury i wzrasta bardzo szybko w miarę zbliżania się

do temperatury topienia stopu. Następnie Li jest wydzielany na elektrodzie ze stali nierdzewnej. Reakcje usuwania Li ze stopu można zapisać następująco:

$$\text{Anoda: } x(\text{Al}-\text{Li}) \Rightarrow x\text{Li}^+ + x\text{Al} + xe \tag{6.46}$$

$$\text{Katoda: } x\text{Li}^+ + xe + \text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{TiO}_2 \Rightarrow \text{Li}_{2+x}\text{O}\cdot 3\text{TiO}_2 \tag{6.47}$$

Reakcje zachodzące podczas uwalniania Li z wymieniacza jonowego:

$$\text{Anoda: } \text{Li}_{2+x}\text{O}\cdot 3\text{TiO}_2 \Rightarrow \text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{TiO}_2 + x\text{Li}^+ + xe \tag{6.48}$$

$$\text{Katoda: } x\text{Li}^+ + xe \Rightarrow x\text{Li} \tag{6.49}$$

Przeprowadzone badania miały na celu określenie optymalnych parametrów procesu, takich jak czas procesu, temperatura, stosunek masowy $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{TiO}_2$/Al-Li. Mimo że czas procesu wynosił od jednej godziny do dwóch godzin, to większość Li była usuwana w czasie mniejszym niż 0,5 h.

Tabela 6.11

Wpływ czasu procesu, temperatury oraz stosunku mas $y = \text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{TiO}_2$ do Al-Li na stopień odzysku Li ze stopu Al-Li [25]

Nr testu	Czas, godz.	Temp., C	y	Odzysk Li, %
1	0,5	400	1,0	56,5
2	0,5	600	1,0	96,2
3	6,0	400	1,0	51,4
4	6,0	600	1,0	97,4
5	0,5	400	6,0	55,6
6	0,5	600	6,0	95,5
7	6,0	400	6,0	70,5
8	6,0	600	6,0	98,1
9	1,25	500	1,5	95,4

Jeśli na krzywej napięcie–czas zostanie osiągnięte plateau (rys. 6.50), to oznacza, że już niewiele Li przejdzie ze stopu do wymieniacza jonowego. Wyniki przeprowadzonych prób ilustruje tabela 6.11. Bardzo istotnym celem tej technologii miało być zapewnienie jej selektywności. Tabele 6.12 i 6.13 potwierdzają, że metoda ta jest wyjątkowo selektywna.

Wymieniacz jonowy był używany przez 10 cykli, tzn. ładowanie–rozładowanie, i nie zanotowano żadnej oznaki zmniejszania się efektywności.

Tabela 6.12

Skład stopów Al-Li przed i po procesie usuwania Li [25]

	Al, %	Li, %	K, %	Mg, %	Fe, %	Si, %	Cu, %
Stop wyjś.	88,0	1,45	0,022	6,8	0,02	0,1	0,017
Próba 1	nie oznacz.	0,26	0,045	6,53	0,09	0,1	0,016
Próba 2	nie oznacz.	0,16	0,047	6,45	0,06	0,1	0,016
Próba 3	nie oznacz.	0,05	0,042	6,72	0,10	0,1	0,022

Tabela 6.13

Skład wymieniacza jonowego $Li_2O \cdot 3TiO_2$ przed i po procesie usuwania Li ze stopu Al-Li [25]

	Al, %	Li, %	K, %	Mg, %	Fe, %	Si, %	Cu, %
Skład wyjś.	0,10	4,30	0,18	0,010	0,02	0,3	<0,01
Próba 1	0,14	4,48	0,17	0,036	0,09	0,3	<0,01
Próba 2	0,10	4,81	0,11	0,013	0,06	0,4	<0,01
Próba 3	0,11	4,95	0,10	0,015	0,10	0,3	<0,01

Szacowane koszty takiej rafinacji w odniesieniu do 1 Mg złomu z rozdrobnieniem nie powinny przekraczać 900 USD, przy czym sam złom kosztuje około 450 USD. Okazało się, że nie jest potrzebne rozdrabnianie i wobec tego rzeczywisty koszt przerobu 1 Mg złomu powinien wynosić mniej niż 500 USD. Natomiast wartość aluminium i litu oceniana jest na około 2000 USD, co oznacza, że nakłady inwestycyjne mogą zwrócić się w ciągu 2–3 lat.

W przypadku usuwania magnezu elektrolitem jest mieszanina eutektyczna $MgCl_2$-KCl o temperaturze topienia 450 °C. Sól znajduje się podobnie jak w poprzednim przypadku w tyglu z MgO. Temperatura procesu była bliska temperaturze topienia stopu Al-Mg. Reakcje zachodzące podczas procesu odzysku Mg ze stopów Al-Mg są następujące:

Usuwanie Mg ze stopu Al-Mg

$$\text{Anoda: } x(\text{Al}-\text{Mg}) \Rightarrow x\text{Mg}^{2+} + x\text{Al} + 2xe \tag{6.50}$$

$$\text{Katoda: } x\text{Mg}^{2+} + 2xe + \text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2 \Rightarrow \text{Li}_2\text{Ti}_3\text{Mg}_x\text{O}_7 \tag{6.51}$$

Odzysk Mg z wymieniacza jonowego

$$\text{Anoda: } \text{Li}_2\text{Ti}_3\text{Mg}_x\text{O}_7 \Rightarrow \text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 + x\text{Mg}^{2+} + 2xe \tag{6.52}$$

$$\text{Katoda: } x\text{Mg}^{2+} + 2xe \Rightarrow x\text{Mg} \tag{6.53}$$

Otrzymane wyniki zawiera tabela 6.14, przy czym stosowano dwa rodzaje wymieniaczy jonowych, a mianowicie $Li_2O \cdot 3TiO_2$ i V_2O_5. Zachodzące reakcje, podobnie jak w przypadku Li, są szybkie i selektywne.

Tabela 6.14

Odzysk Mg ze stopu Al-Mg w temperaturze 550 °C. Stop wyjściowy zawierał 6,28% Mg [25]

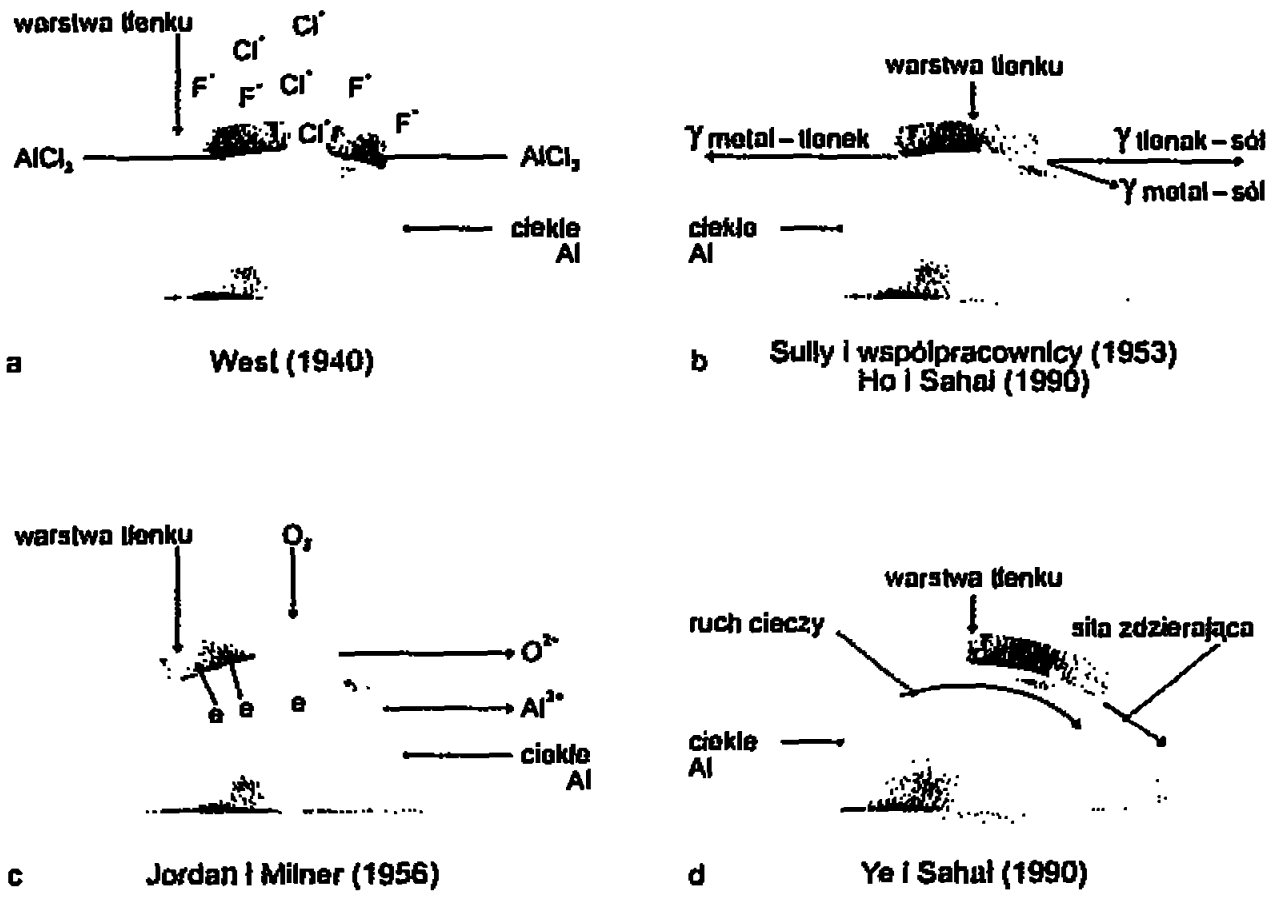
Nr próby	Rodzaj wymieniacza jonowego	Stopień odzysku, %
1	$Li_2O \cdot 3TiO_2$	67,00
2	$Li_2O \cdot 3TiO_2$	65,25
3	$Li_2O \cdot 3TiO_2$	69,10
4	$Li_2O \cdot 3TiO_2$	76,50
5	$Li_2O \cdot 3TiO_2$	87,20
6	V_2O_5	90,50

Z przedstawionych rezultatów wynika niezbicie, że proponowana technologia usuwania Li i Mg ze stopów aluminium jest możliwa do przeprowadzenia pod względem technicznym, przy czym uzyskane korzyści dają rękojmię szybkiego zwrotu nakładów inwestycyjnych. Oprócz tego, co warto podkreślić, eliminuje się dotychczas stosowany chlor. Technologia ta w roku 1995 była wciąż badana pod kątem znalezienia jej optymalnych parametrów.

6.31. Problemy związane z topieniem złomów aluminiowych

Podczas topienia złomu aluminium występują trudności z koalescencją topionych fragmentów złomu. Tlenek glinu, który tworzy na powierzchni metalu zwartą warstwę chroniącą metal przed dalszym utlenianiem, izoluje cząstki złomu przed połączeniem ich po stopieniu. Stąd w procesach topienia aluminium stosuje się topniki, które umożliwiają łączenie się cząstek złomu po ich stopieniu. Właściwości powierzchniowe ciekłego aluminium w kontakcie z topnikiem, którymi są ciekłe sole odgrywają zasadniczą rolę w procesie łączenia się cząstek aluminium w większe aglomeraty. Aby zaszła koalescencja, musi najpierw zostać usunięta całkowicie lub częściowo warstwa tlenku glinu Al_2O_3. Jak wiadomo tlenek glinu jest rozpuszczalny w kriolicie Na_3AlF_6, ale dodatek chlorku sodu (NaCl) w topniku obniża rozpuszczalność Al_2O_3 do bardzo niskich wartości. Stąd sądzi się, że rozpuszczanie się warstwy Al_2O_3 nie posiada istotnego znaczenia w procesie oddzielania się warstewki tlenku od metalu. West sugeruje, że sole

reagują z aluminium i w mechaniczny sposób oddzielają tlenek glinu od aluminium (rys. 6.51a). Anion chloru przenika poprzez warstwę tlenku do metalu, gdzie tworzy lotny AlF_3, który odrywa mechanicznie warstewkę tlenku glinu. Ta koncepcja nie znajduje potwierdzenia w obliczeniach termodynamicznych, ponieważ reakcja aluminium z którymkolwiek chlorkiem jest mało prawdopodobna (równowaga zostaje osiągnięta w przypadku bardzo małych ciśnień $AlCl_3$). Alternatywne wyjaśnienie tego zagadnienia podają Sully i współpracownicy, którzy sądzą, iż zasadniczą rolę w tym procesie odgrywają siły napięcia międzyfazowego (rys. 6.51b). Aby nastąpiło oderwanie warstewki tlenku, suma napięć międzyfazowych Al–sole oraz Al_2O_3–sole musi być mniejsza od napięcia międzyfazowego metal–tlenek. W świetle dostępnych informacji ten warunek nie jest nigdy spełniony. Trzeba tu jednak dodać, że wiarygodność pomiarów napięć międzyfazowych pozostawia wiele do życzenia.

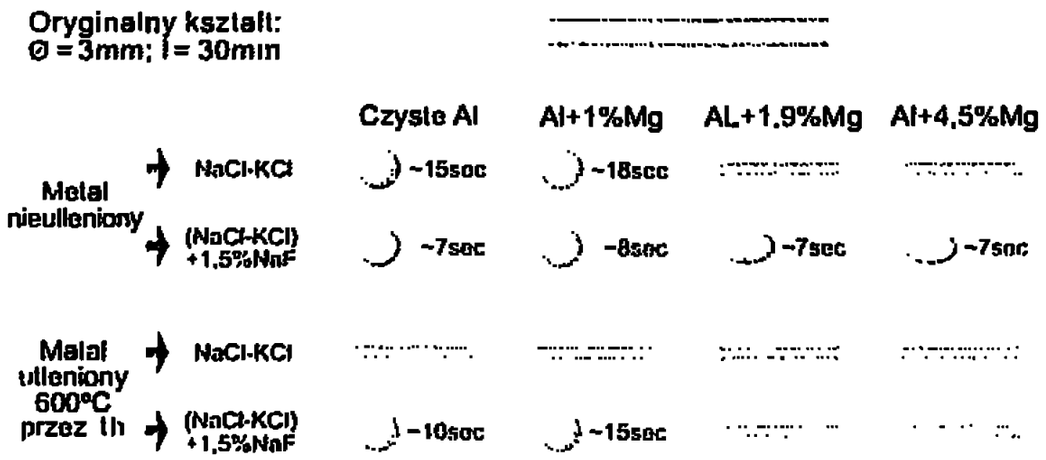


Rys. 6.51. Różne hipotezy oddzielania warstewki Al_2O_3 od metalu [26]

Jordan i Milner twierdzą, że mechanizm odrywania ma charakter elektrochemiczny (rys. 6.51c). Glin przechodzi do soli w formie jonu Al^{3+} na powierzchni tlenek–metal, natomiast rozpuszczony tlen pobiera elektrony na powierzchni tlenek–metal i przechodzi do soli.

Natomiast Ye i Sahai sądzą, że oddzielanie się warstwy tlenku od metalu następuje dzięki występowaniu zjawiska turbulencji w warstwie przypowierzchniowej

(rys. 6.51d). Według tych badaczy sole przenikają przez powstałe pęknięcia warstewki tlenku (współczynnik rozszerzalności aluminium jest znacznie większy aniżeli tlenku glinu). Reakcja soli z aluminium powoduje obniżenia się napięcia powierzchniowego i wobec tego powstające gradienty napięcia powierzchniowego wywołują ruch aluminium i powstawanie napięć, które są odpowiedzialne za usuwanie warstwy tlenku. Ye i Sahai zaproponowali prostą metodę, dzięki której można określić efektywność danych soli w usuwaniu tlenku z powierzchni metalu. Metoda ta jest schematycznie zilustrowana na rysunku 6.52. Polega ona na umieszczaniu kawałka utlenionego drutu z aluminium o średnicy 3 mm i długości 30 mm w badanych solach o różnych składach.

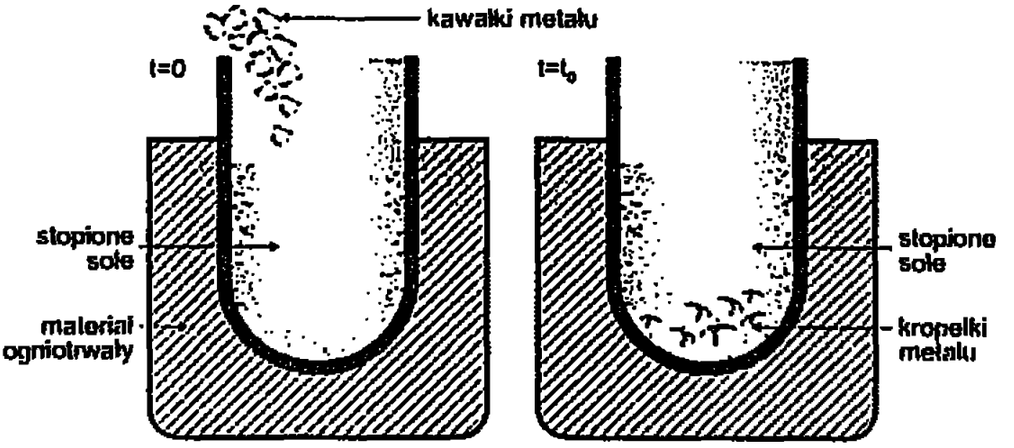


Rys. 6.52. Metoda do określenia przydatności soli stosowanych przy topieniu złomu aluminiowego [26]

Ponieważ układ dąży do minimalizacji energii, to po stopieniu metalu powinien on przyjąć kształt kuli. Aby to osiągnąć, musi być usunięty tlenek z powierzchni metalu.

- Ekwimolarny roztwór NaCl + KCl nie oddziałuje dostatecznie silnie i są trudności w usunięciu tlenku glinu z powierzchni puszek aluminiowych, które zawierają magnez. To potwierdza znany fakt, że obecność magnezu powoduje powiększenie grubości warstwy Al_2O_3 na stopach.
- Dodatek fluorku sodu (1,5%) zwiększa zdolności takich soli (NaCl + KCl + NaF) do usuwania tlenku z powierzchni puszek aluminiowych.
- Jeśli puszki aluminiowe zostaną utlenione w powietrzu o temperaturze 600 °C, to wówczas powstaje tak gruba warstwa Al_2O_3, że nawet sole NaCl-KCl + 1,5% NaF nie są w stanie usunąć jej z metalu.

Inna metoda badania efektywności stopionych soli została wypróbowana na przykładzie kropelek metalu ze złomu puszek w eksperymencie, którego schemat pokazuje rysunek 6.53.

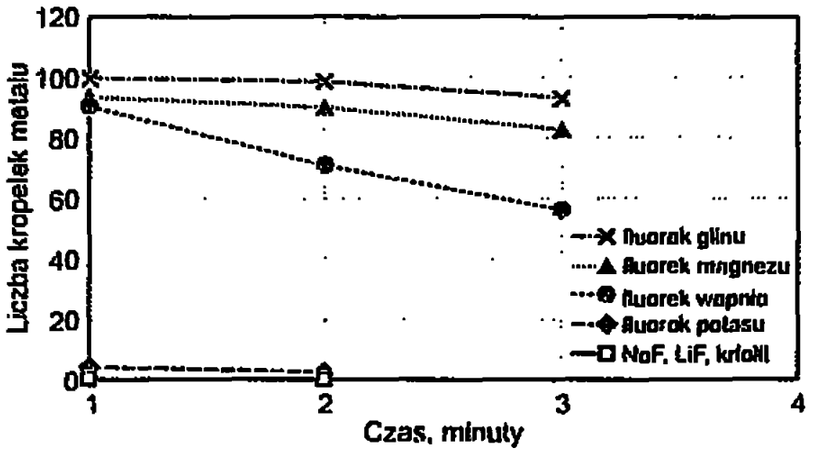


Rys. 6.53. Sposób określania przydatności topników stosowanych podczas topienia aluminium [26]

W tej próbie określa się ilość powstałych kropelek (ze 100 kawałków aluminium) oraz czas procesu w przypadku różnych kompozycji soli. Do roztworu NaCl + KCl dodawano po 5% różnych fluorków. Opierając się na wynikach uzyskanych w tych eksperymentach, roztwory soli podzielono na cztery kategorie ze względu na ich wpływ na proces koalescencji:

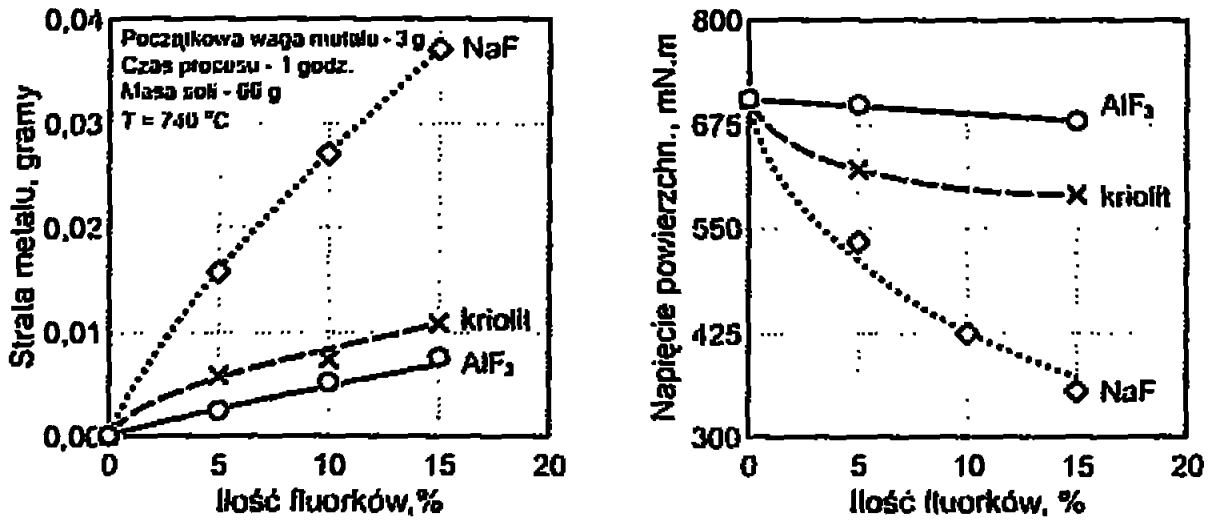
- doskonałe: NaCl + KCl z dodatkiem NaF, KF, LiF lub Na_3AlF_6,
- dobre: NaCl + KCl z dodatkiem CaF_2 lub MgF_2,
- umiarkowanie dobre: NaCl + KCl z dodatkiem AlF_3,
- złe: NaCl + KCl bez dodatków.

Rysunek 6.54 ilustruje graficznie wyniki tych badań.



Rys. 6.54. Związek pomiędzy ilością powstałych kropel aluminium ze 100 kawałków złomu a czasem kontaktu z solami o różnym składzie [26]

W przypadku roztworu NaCl-KCl 50% at. z dodatkiem fluorków metali alkalicznych napięcie międzyfazowe maleje w następującym porządku: $Na_3AlF_6 < LiF < NaF < KF$. Ye i Sahai stwierdzili na drodze eksperymentalnej, że im mniejsze jest napięcie międzyfazowe pomiędzy aluminium a danym roztworem stopionych soli, tym większe są straty metalu w solach. Relacja ta jest uwidoczniona na rysunku 6.55.



Rys. 6.55. Zależność wielkości strat metalu od stężenia fluorków w topniku [26]

Niemniej zasadniczym zadaniem soli jest ułatwianie koalescencji stopionych fragmentów aluminium przez usunięcie z jej powierzchni warstewki Al_2O_6. Fragmenty usuniętych warstewek tlenku glinu zawieszone w solach powiększają ich lepkość od wartości około 1 mPa·s aż do 500 mPa·s, co wydatnie zwiększa straty metalu. Są to straty o charakterze fizycznym, tj. zawieszone kropelki aluminium w solach nie osiągają fazy metalicznej na skutek nadmiernego wydłużenia się czasu ich opadania ($t = h/V$, h – grubość warstwy soli, V – szybkość opadania kropelek aluminium). Graniczną szybkość opadania kropelek aluminium przez warstwę soli można w przybliżeniu określić za pomocą prawa Stokesa:

$$V = \frac{g(\rho_{Al} - \rho_{Chl.})d^2}{18\eta_{Chl.}} \tag{6.54}$$

gdzie:

V – szybkość opadania, m/sek;
g – przyspieszenie ziemskie (9,81 m/s^2);
ρ_{Al} – gęstość kropli opadającego aluminium w solach, kg/m^3;
$\rho_{Chl.}$ – gęstość soli, kg/m^3;
$\eta_{Chl.}$ – lepkość soli, kg/(m·s);
d – średnica opadających kropelek aluminium.

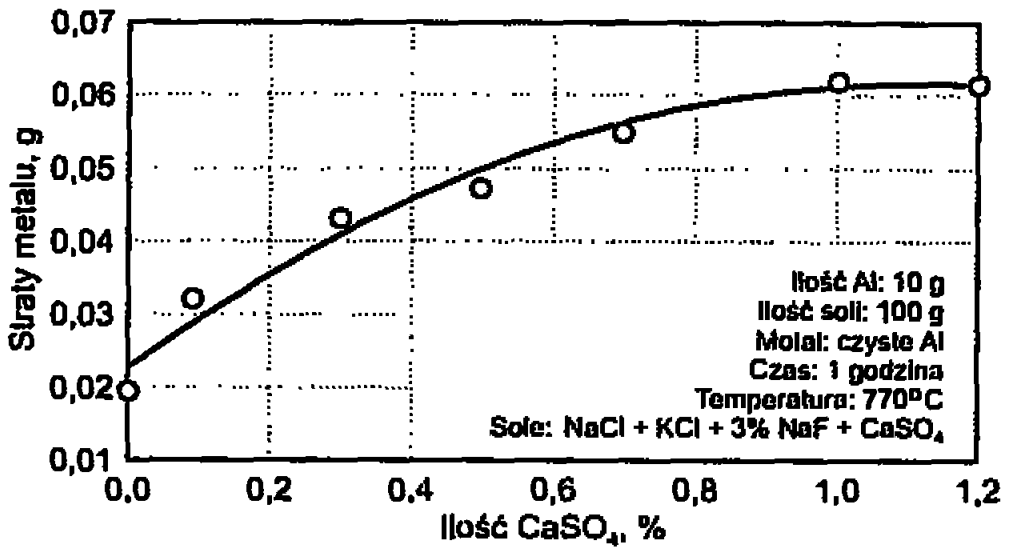
Szybkość opadania kropelek aluminium maleje na skutek wzrostu lepkości soli oraz zmniejszania się różnicy pomiędzy gęstością metalu i topnika. Z biegiem czasu powiększające się straty aluminium zmuszają nas do ich wymiany.

Sole stosowane w przemyśle zawierają prawie zawsze pewne ilości siarczanów, a głównie $CaSO_4$. Stwierdzono, iż podczas topienia złomu aluminiowego tworzy się w takich przypadkach warstwa otaczająca fragmenty topionego złomu w wyniku zachodzenia reakcji:

$$\frac{32}{3}Al + 4CaSO_4 = CaS + \frac{13}{3}Al_2O_3 + Al_2S_3 + 3CaO \qquad (6.55)$$

$$8Mg + 2CaSO_4 = 6MgO + MgS + CaO \cdot MgO + CaS \qquad (6.56)$$

Wzrost zawartości siarczanów w stopionych solach wywołuje wzrost strat aluminium w solach, co ilustruje rysunek 6.56.



Rys. 6.56. Zależność wielkości strat topionego aluminium od zawartości $CaSO_4$ [27]

Badania wskazują [27], że użycie soli wysokiej czystości prowadzi do zmniejszenia strat metalu, ponieważ zawierają one dużo mniej siarczanów aniżeli sole o standardowej czystości. Jednakże użycie soli wysokich czystości nie wchodzi w grę, ponieważ są one zbyt drogie. Natomiast dodatek węgla i sody (5% C + 1% Na_2CO_3) pozwala na redukcję siarczanów i eliminację ich wpływu.

Literatura

[1] Habaschi F.: *Handbook of Extractive Metallurgy*, volume III, Wiley-VCH, 1997, 1183–1213

[2] Wernham J.A., Marin J.A., Heubel D.E.: *Aluminium removal from recycled pet*, First International Conference on processing Materials for Properties, Ed. H. Henein, T. Oki, The Minerals, Metals & Materials Society, 1993, 759–762

[3] Braam B.C., Van der Valk H.J.L., Dalmijn W.L.: *Eddy-Current Separatium by Permanent Magnets*, Part II: *Rotating Disc Separators*, Resources, Conservation and Recycling, 1, 1988, 3–17

[4] Mathieu G.I., Provencher R., Tellier J.G.: *Mechanical sorting of aluminum metal from spent potlining*, Light Metals 1990, Ed. Ch.M. Bickert, The Minerals, Metals & Materials Society 1990, 361–367

[5] Van der Valk H.J.L., Dalmijn W.L., Duyvesteyn W.P.C.: *Eddy-current separation methods with permanent magnets for the recovery of non-ferrous metals and alloys*, Erzmetall 41, 1988, 266–274

[6] De Jong T.P.R., Kattentidt H.U.R., Dalmijn W.L.: *Sensor controlled quality control and sorting of scrap aluminium alloys*, Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens, J.C. Daley, TMS, 2000, 1263–1275

[7] Sattler H.P.: *The laser scrap sorting technique, new developments and first operational experience*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineering Materials, Ed. P.B. Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 57–64

[8] Rosenfeld R., Gesing A., Farahbakhsh B.: *Sorting of aluminium alloy scrap by laser induced optical emission spectroscopy*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 751–763

[9] Tremblay F., Litalien M.: *The ALCAN fluidized bed decoater: A new generation of decoating technology*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 19–30

[10] Newberry V., Jenkins R.F.: *Advanced technology delacquering and melting at Alcan Rolled Products*, Oswego, New York, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials. Ed. P.B. Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 685–702

[11] Stevans W.D., Riverin G., Simard C.: *Continuous measurment of UBC decoating efficiency*, Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens, J.C. Daley, TMS, 2000, 823– 833

[12] Fujisawa K., Kogishi T., Oosumi K., Nakamura T.: *A basic study on development of a swell-peeling method in UBC recycling system*, Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens, J.C. Daley, TMS, 2000, 835–844

[13] Wells P.A., Andreas R.E., Fox T.M.: *Metal recovery enhancement using Taguchi style experimentation*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 269–281

[14] De Saro R., Bateman W., Jain R.: *A vertical flotation melter for decoating and melting scrap aluminum*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens, J.C. Daley, TMS, 2000, 887–900

[15] Becker J.S., Heffron J.F., Hewerston R.J., Riley E.K.: *Processing unpretreated dirty aluminum waste in an environmentally friendly furnace*, Second International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, Ed. V. Ramachandran and C.C. Nesbitt, The Minerals, Metals & Materials Society, 1996, 35–48

[16] Drouet M.G., Meunier J., Laflamme C.B., Handfield M.D., Biscardo A., Lemire C.: *A rotary arc furnace for aluminum dross processing*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 803–812

[17] Qian Fu, Evans J.W.: *Chlorine Fluxing for Removal of Magnesium from Molten Aluminum*, Part II. *Mathematical Model*, Metall. Materials Trans. B, 29B, 1998, 979–986

[18] Leroy C., Pignault G.: *The Use of Rotating-Impeller Gas Injection in Aluminum Processing*, JOM, September, 1991, 27–48

[19] Hopkins L., Bearley J., Henderson R.S., Cambell P.S.: *Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials*, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson: The Minerals, Metals and Materials Society, 1995, 31–46

[20] Whiteley P.R.: *The role of injection Metallurgy in the aluminium industry*, The Howard Worner International Symposium on Injection in Pyrometallurgy, Ed. M. Nilmani and T. Lehner, The Minerals, Metals & Materials Society, 1966, 123–131

[21] Saevarsdottir G.A., Throstur T.I., Gudmundsson T.: *A study of the chlorine-aluminium interface*, "Gas Interactions in Nonferrous Metal Processing", Ed. D. Saha, The Minerals, Metals & Materials Society, 1996, 189–203

[22] Van der Donk H.M., Nijhof G.H., Casteliijns C.A.M.: *The removal of iron from molten aluminium*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 651–661

[23] Harris R.: *Numerical Simulation of Vacuum Refining of Liquid Metal*, Can. Metall. Q., vol. 27(3), July-Sept. 1988, 169–178

[24] Tailoka F., Fray D.J.: *Selective removal of lead from aluminium*, First International Conference on processing Materials for Properties, Ed. H. Henein, T. Oki, The Minerals, Metals & Materials Society, 1993, 783–786

[25] Riley W.D., Jong B.W.: *Chloride-Free Processing of Aluminium Scrap to Recovery By-Product Materials*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineering Materials, Ed. P.B. Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 47–56

[26] Ye J., Sahai Y.: *Role of Molten Salt Flux in Melting of Used Beverage Container (UBC) Scrap*, Proceedings of Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, 1995, 639–650

[27] Sahai Y., Ye J., Ireland D.T.: *A Novel Method to Avoid the Deleterious Effects of Sulfates in Industrial Salts on Aluminium Scrap Recycling Process*, Light Metals 1998, Ed. Barry Welch, The Minerals. Metals & Materials Society, 1998, 1233–1236

Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału

Braam B.C., Dalmijn W.L, Duyvesteyn W.P.C.: *Recovery of non-ferrous metals from waste using an eddy-current seperator with rotating permanent samarium-cobalt magnets*, Recycle and secondary recovery of metals, Proceedings of the International Symposium on Recycle and..., Fort Lauderdale, Ed. P.R. Taylor Florida Dec. 1–4, 1985, 641–654

Mill B., Szymański J., Tumidajska Z., Wolff S.: *Zgary i popioły aluminiowe jako surowiec wtórny*, Rudy Metale, R 30(6), 1985, 228–230

Mili B., Szymański J., Tumidajska Z., Wolff S., Blacha L., Falkus H., Gazda J.: *Zgary i popioły aluminiowe jako surowiec wtórny*, Rudy Metale, R 30(7), 1985, 264–268

Guthrie R.I.L., Doutre D.A.: *On-line measurements of inclusions in liquid melts*, International Seminar on Refining and Alloying of Liquid Aluminum and Ferro-Alloys, August 26–28, 1985, Trondheim, Norway, 146–163

Van der Valk H.J.L., Braam B.C., Dalmijn W.L.: *Eddy-Current Separation by Permanent Magnets*, Part I: *Theory, Resources and Conservation*, 12, 1986, 233–252

Keene B.J.: *Review of data for the surface tension of pure metals*, International Materials Reviews, vol. 38(4), 1993, 157–192

Neff D.V.: *Molten Metal Processing in Aluminum recycling*, First International Symposium on Processing Materials for Properties, Ed. H. Heinei and T. Oki, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1993, 745–749

Gariépy B.F., Tremblay F., Dubé G., Roy S., Thomas M.: *Closing the loop on aluminum recycling*, First International Conference on processing Materials for Properties, Ed. H. Henein, T. Oki, The Minerals, Metals & Materials Society, 1993, 767–777

Peterson R.D.: *Issues in the Melting and Reclamation of Aluminum Scrap*, JOM February 1995, 27–29

Tessicri M.B., Ng G.K.: *Forecast of aluminum usage in the automotive market and subsequent impact on the recycling infrastructure*, Proceedings of Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, 1995, 713–727

Gripenberg H., Gräb H., Flesch G.: *ALUREC – A new salt – free Proces. For recovery of aluminum from dross and aluminum containing materials*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, 1995, 819–828

Geus E.H., Lussi V., Spoel H.: *Process for the recovery of aluminum from dross without use of salt flux*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, 1995, 813–818

Kos B.: *Improvement of the metal recovery from dross and waste management in aluminum production and smelting operations*, Proceedings of the International Symposium on Waste Processing and Recycling in Mineral and Metallurgical Industries II, Vancouver, British Columbia, August 20–24, 1995, 205–218

Lavoie S., Lachance J.: *Five years of industrial experience with the plasma dross treatment process*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, 1995, 791–801

Rossel H.: *VAW Recycling Research Centre – Recycling techniques for post consumer packaging*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, 1995, 663–675

Charilier P.: *Recycling of aluminum foil from post-consumer beverage cartons*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, 1995, 676–683

Pietsch W.: *Roller presses for secondary metal recycling*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, 1995, 233–241

Skoch J.T., Collins R.L.: *Reduction of salt cake waste by removing low value oxide fines*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, 1995, 937–946

Hryn J.N., Daniels E.J., Gurganus T.B.: *Tomaswick*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, 1995, 905–916

Zuck D.A.: *Aluminum dross oxide products for the portland cement industry*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, 1995, 925–936

Osborne B.W.: *The Use of Primary Dross From the Aluminum Industry for Manufacturing Aluminum Sulfate*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, 1995, 947–954

Wang S., Reddy R.G.: *Low melting fluxes for recycling of Al scrap*, Second International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, Ed. V. Ramachandran and C.C. Nesbitt, The Minerals, Metals & Materials Society, 1996, 389–406

Matusewicz R., Jeppe C., Baidock R., Sallee J., Goldin J., Stephens R.: *Application of Ausmelt technology to the recycling of spent pot liner for the aluminum industry*, Second International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, Ed. V. Ramachandran and C.C. Nesbitt, The Minerals, Metals & Materials Society, 1996, 453–463

Becker J.S., Heffron J.F., Hewerston R.J., Riley E.K.: *Advanced non-ferrous scrap melter*, EPD Congress 1997, Ed. B. Mishra, The Minerals, Metals & Materials Society, 1997, 673–688

Szente R.N., Schroetr R.A., Garcia M.G., Bender O.W.: *Recovering Aluminum via Plasma Processing*, JOM, November 1997, 52–55

Manfredi O., Wuth W., Bohlinger I.: *Charakterizing the Physical and Chemical Properties of Aluminum Dross*, JOM, November 1997, 48–51

Roy R.R., Sahai Y.: *The Role of Salt Flux in Recycling of Aluminum*, Light Metals, The Minerals, Metals & Materials Society, 1998, 1237–1243

Rossel H.: *New recycling approach-generation of aluminum wrought alloy scrap of old cars*, Light Metals 1998, Ed. Barry Welch, The Minerals, Metals & Materials Society, 1998, 1217–1223

Cox A., Oh Y., Fry D.: *The removal of magnesium and manganese from secondary aluminum during recycling of beverage can scrap using an electrorefining processed channel cell*, Proceedings of the "REWAS'99 – Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology", vol. II, San Sebastian, Spain, September 5–9, 1999, Ed. I. Gaballah, J. Hager, R. Solozabal, A publication of The Minerals, Metals & Materials Society, 1999, 1045–1053

Tenório A.S., Ernesto R., Espinosa D.C.R.: *Effect of oxidation on the aluminum recycling*, Proceedings of the "REWAS'99 – Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology", vol. II, San Sebastian, Spain, September 5–9, 1999, Ed. I. Gaballah, J. Hager, R. Solozabal, A publication of The Minerals, Metals & Materials Society, 1999, 1055–1060

Gesing A., Stewart Ch., Wlanski R., Dalton R., Berry L.: *Scrap preparation for aluminum alloy sorting*, Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens, J.C. Daley, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2000, 1233–1249

Pickens J.W.: *Assuring the benefits of aluminum recycling: Engineering economical environmental solutions of the issues of black dross & saltcake*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 1195–1207

Xiao Y., Reuter M., Vonk P., Vonken J.: *Experimental study on aluminum scrap recycling*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 1075–1087

Rabah M.A.: *Metal values from used beverage cans*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 1089–1102

Jacoby J.E.: *Explosions during aluminum scrap melting in the recycling industry – causes and prevention*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 869–875

Oosumi K., Nagakura Y., Masuda R., Watanabe Y., Ohzono T.: *Development of New filter for removal of non-metallic inclusions from the molten aluminum*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 951–961

Sillekens W.H., Schade Van Westrum J.A.F.M., Brunsma O.S.L., Mehmetaj B., Nienoord M.: *Refining aluminum scrap by means of fractional crystallization: Bascic experimental investigations*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 963–976

Russell R.M, Sweeney J.: *Reclaiming Salt Flux from Aluminum Salt Slag Wastes Process Design – Product Performance*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 1171–1179

Tenorio J.A.S., Crocce D., Espinosa R.: *Effect on salt/oxide interaction on the process of aluminium recycling*, Journal of Light Metals 2, 2002, 89–93

Tenorio J.A.S., Carboni M.C., Crocce D., Espinosa R.: *Recycling of aluminum – effect of fluoride additions on the salt viscosity and on the alumina dissolution*, Journal of Light Metals 1, 2001, 195–198

Mutz S., Pretz T., Weingart A., von Looy E.: *Possibilities and use of automatic picking within the automobile recycling industry*, EPD Congress 2002, Ed. P.R. Taylor, Fundamentals of Advanced Materials for Energy Conversion, Ed. D. Chandra and R.G. Bautista, The Minerals, Metals & Materials Society, 2002, 657–667

Gronostajski J., Chmura W., Gronostajski Z.: *Bearing materials obtained by recycling of aluminum and aluminum bronze chips*, Journal of Materials Processing Technology, 125–126, 2002, 483–490

Sano H., Kato S., Motomura T., Fujisawa T.: *Development of a closed recycling process for low grade of Al – based composite materials*, Yazawa International Symposium, Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies, vol. I *Materials Processing Fundamentals and New Technologies*, Ed. F. Kongoli, K. Itagaki, C. Yamauchi and H.Y. Sohn, 2003, TMS: 1139–1145

Gnyloskurenko S.V., Nakamura T.: *Wettability Effect on Bubble Formation at Nozzles in Liquid Aluminum*, Materials Transactions, vol. 44(11), 2003, 2298–2302

Onopiak K., Botor J.: *Napięcie powierzchniowe I międzyfazowe w układzie* $Al_{(c)}$-$Al_2O_{3(s)}$-$Ar_{(g)}$, Rudy Metale, R 40(2), 2004, 53–56

7. Recykling ołowiu

Ołów jest położony w czternastej grupie układu okresowego. Jego liczba atomowa wynosi 82. Ołów posiada cztery trwałe izotopy: ^{204}Pb; ^{206}Pb; ^{207}Pb; ^{208}Pb. Konfiguracja elektronowa ołowiu $(Xc)4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{2}$ sprawia, że ołów najczęściej występuje na +2, a rzadziej na +4 stopniu utlenienia w związkach chemicznych. Jest metalem o barwie szarej, wykazuje bardzo wysoką plastyczność i małą wytrzymałość mechaniczną. Tabela 7.1 zawiera niektóre właściwości fizyczne ołowiu.

Tabela 7.1

Niektóre właściwości fizyczne ołowiu

Właściwości Pb	Wartość	Literatura
Ciężar atomowy	207,2	[1–3]
Gęstość, $g \cdot cm^{-3}$	11,4	
Temperatura topnienia, K	600,6	
Temperatura wrzenia, K	2023	
Przewodność elektryczna, $1/(\Omega \cdot cm)$	$0{,}0481 \cdot 10^{-6}$	
Przewodność cieplna, W/(cm·K)	353	
Napięcie powierzchniowe, mN/m (600,6 K)	444,2	
Lepkość, mPa·s	2,91	

7.1. Produkcja i zastosowanie ołowiu

Światowa produkcja ołowiu wynosi około 5 000 000 Mg/rok, co daje temu metalowi piąte miejsce pod względem ciężaru po żelazie, aluminium, miedzi i cynku. Obecnie ołów jest wypierany z większości dotychczasowych zastosowań ze względu na jego toksyczność. Na razie nic nie wskazuje, aby został on wyparty z produkcji akumulatorów. Jednakże składowanie zużytych akumulatorów stanowi tak duże zagrożenie dla

środowiska, że władze w krajach rozwiniętych wydały nakaz pełnego recyklingu tego materiału. W wyniku tak ostrych przepisów około 95–98% zużytych akumulatorów jest zbierana, a następnie przerabiana na czysty ołów i inne materiały.

Analiza konsumpcji ołowiu wskazuje, że głównym zastosowaniem ołowiu jest i prawdopodobnie pozostanie przemysł wytwarzający akumulatory, a w szczególności akumulatory samochodowe. Na początku lat 90. używano na całym świecie około 540 milionów samochodów osobowych. Nie ma ocen wskazujących, jaka będzie dynamika wzrostu liczby samochodów na świecie, ale można przyjąć, że w rozwiniętych krajach wzrost ten będzie podobny jak w Niemczech, gdzie przypada na jeden samochód mniej niż dwie osoby. Dlatego w najbliższych latach ilość złomu ołowiowego będzie ogromna i będzie rosnąć. Podejmowane są oceny ilości złomu ołowiowego, która będzie wchodzić na rynek.

W akumulatorze podczas jego pracy zachodzą nieodwracalne procesy, które po 5–6 latach doprowadzają do konieczności jego wymiany. Metaliczny ołów na katodzie, oraz PbO_2 na anodzie przechodzą powoli, ale systematycznie w siarczan(VI) ołowiu(II) $PbSO_4$:

$$PbO_2 + Pb = 2PbO \tag{7.1}$$

$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O \tag{7.2}$$

Zachodząca korozja siatki na anodzie przebiega z szybkością około 0,03 mm/ rok, co nie wydaje się dużo, ale trzeba pamiętać, że średnica elementów tej siatki wynosi tylko 1 mm. Po pięciu latach średnica elementów siatki maleje do wielkości 0,7 mm, a to oznacza zmniejszenie się powierzchni przekroju siatki o około 50%! Część aktywna akumulatora jest zbudowana z bardzo czystego ołowiu (99,99%) i bardzo czystego tlenku ołowiu(IV) (PbO_2), natomiast siatka, która jest konstrukcją nośną części aktywnych jest zbudowana z ołowiu zawierającego antymon (Sb), a obecnie coraz częściej wapń (Ca) lub srebro (Ag). To jest jeszcze jeden powód, aby pastę ołowiową przerabiać oddzielnie. Wstępnej separacji złomu akumulatorowego można dokonać przez przesiewanie go przez różne sita, co uwidacznia tabela 7.2.

Tabela 7.2

Zawartość domieszek w różnych frakcjach pasty akumulatorowej [4]

Rozmiar oczek	0,7 mm	1,0 mm	1,6 mm	5 mm
Kształt oczek	||	||	O	–
Sb, %	0,2	0,3	0,4–0,6	0,8–1,0
Bi, ppm	<70	<80	100–120	130–150
Ag, ppm	<10	<15	20–30	30–50

Zaklady, które mają przerabiać ołów, muszą w myśl nowych przepisów posiadać odpowiednią licencję, której uzyskanie wymaga sprostaniu odpowiednim standardom co do czystości powietrza, wody, składowaniu odpadów i ścislej kontroli zdrowia pracowników pracujących w takim zakładzie. To wszystko musi kosztować i koszt sprostania tym wymaganiom stanowi 30–40% kosztów produkcji. I tu zaczyna się problem opłacalności, co jak nietrudno zgadnąć jest prostą pochodną ceny ołowiu. Tabela 7.3 ilustruje zmianę ceny ołowiu na przestrzeni ostatnich lat.

Tabela 7.3

Cena ołowiu na rynkach światowych

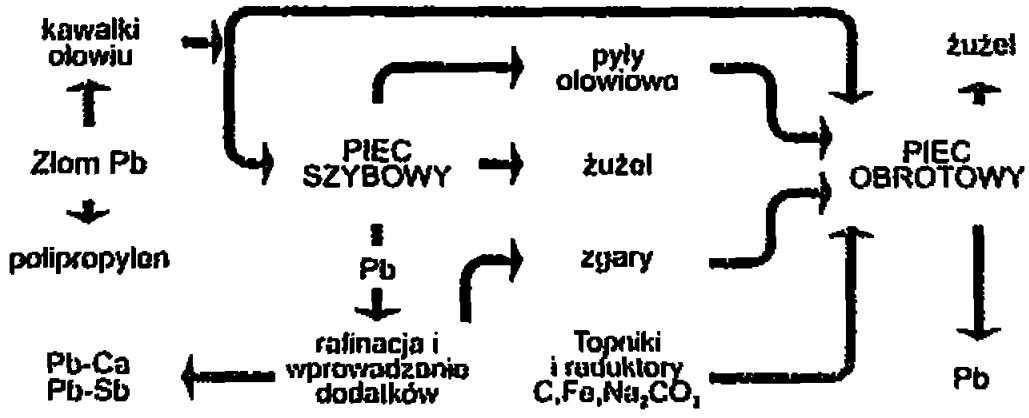
Rok	Cena Pb USD/Mg Pb
1990	1009
1991	735
1992	642
1993	517
2006	1500
2007	3000
2009	2300

Okazuje się, że po uwzględnieniu inflacji, cena ołowiu w 1993 r. była najniższa od 200 lat. Trudno się temu dziwić, skoro rynek był i jest zalewany ołowiem otrzymywanym bardzo często jako produkt uboczny (przykład: przemysł miedziowy i cynkowy w Polsce), podczas gdy zastosowanie tego metalu kurczy się (benzyny, farby, itp., a ostatnio luty niskotopliwe). Zgodnie z dyrektywą Unii Europejskiej będzie zakazane stosowanie lutów zawierających ołów. Podobnie jak ceny innych metali, cena ołowiu w roku 2007 osiągnęła niespotykanie wysoki poziom.

7.2. Pirometalurgiczny przerób złomu akumulatorowego

Wszystkie konwencjonalne pojazdy samochodowe posiadają akumulatory ołowiowe, które służą jako źródła prądu do zasilania zapłonu oraz oświetlenia tych pojazdów. Średnia waga akumulatora wynosi około 11,5 kg, przy czym ołów stanowi około 7 kg, a kwas około 3 kg. Reszta przypada na obudowę plastykową. Akumulatory służą także do awaryjnego zasilania komputerów, szpitali i innych obiektów o dużym znaczeniu. Okres pracy akumulatorów samochodowych zależy od klimatu i sposobu użytkowania, przy czym można przyjąć, że wynosi on 2–5 lat. W roku 1994

zapotrzebowanie w USA na ołów potrzebny do produkcji akumulatorów wynosiło 1 120 000 Mg. Rysunek 7.1 ilustruje przepływ materiałów w zakładzie przeróbczym złomu ołowiowego, w którym działają dwa agregaty: piec szybowy i piec obrotowy.



Rys. 7.1. Schemat zakładu przerabiającego zużyte akumulatory ołowiowe [5]

Złom akumulatorowy jest ładowany do pieca szybowego. Jego produktem jest ołów surowy, który jest następnie rafinowany. Natomiast wsadem pieca obrotowego są pyły z pieca szybowego i zgary z procesu rafinacji. Piec obrotowy produkuje ołów oraz bogaty w ołów żużel. Żużel ten jest zawracany do pieca szybowego. Z uwagi na trudności w osiągnięciu odpowiedniej wydajności pieców szybowych zaczęto stosować tlen do zasilania palników olejowych. Zastosowanie tlenu spowodowało duże oszczędności w zużyciu oleju.

W początkowym okresie recykling akumulatorów w Europie był prowadzony w dużej liczbie małych zakładów usytuowanych w takich miejscach, aby obsługiwać teren ich lokalizacji. W latach 1960–1970 zaczęto do przeróbki złomu akumulatorowego instalować na większą skalę piece obrotowe o skróconej długości (KPO). Piec ten stawał się bardzo popularny ze względu na następujące cechy:

- w piecu mogą być produkowane stopy Pb-Sb,
- topienie złomu zachodzi bardzo szybko w temperaturze 1000 °C w obecności sody (Na_2CO_3) jako topnika,
- ilość zawracanych pyłów nie przekracza 5%,
- emisja ołowiu i SO_2 z pieca jest niska i mieści się w dopuszczalnych normach,
- piec może pracować okresowo, a to oznacza, że może być zatrzymywany na okres weekendu.

W końcu lat 70. w Wielkiej Brytanii pracowały cztery zakłady przetwarzające akumulatory, a każdy z nich produkował 15 000–20 000 Mg ołowiu w ciągu roku. Podobnie było w wielu krajach Europy Zachodniej. Większość tych zakładów używało pieców obrotowych, natomiast inne rodzaje pieców były używane rzadko. Recesja,

która rozpoczęła się na początku lat 80. doprowadziła do drastycznej obniżki cen ołowiu i zbiegła się z wprowadzeniem w krajach wysoko rozwiniętych bardzo rygorystycznych przepisów odnośnie do ochrony środowiska. Te dwa czynniki doprowadziły do zamknięcia wielu zakładów przeróbczych złomu ołowiowego. Okazało się, że minimalna ilość produkowanego ołowiu ze złomów akumulatorowych powinna wynosić 40 000 Mg/rok, aby zakład mógł osiągać zysk. Te zakłady, które przetrwały musiały zainwestować znaczne sumy w układy odpylania, oczyszczania wody, redukcję emisji szkodliwych gazów, a ponadto zatrudnić wysoko kwalifikowanych pracowników do obsługi tych urządzeń.

Jeden z takich ocalałych zakładów w Wielkiej Brytanii musiał w latach 1984–1988 zostać bardzo radykalnie przebudowany. Obecnie posiada urządzenie do rozdrabniania akumulatorów oraz separator składników akumulatora. Tymi składnikami są: rozcieńczony kwas siarkowy(VI) (H_2SO_4), który jest neutralizowany lub odzyskiwany, polipropylen, który także podlega recyklingowi, metaliczny ołów oraz pasta akumulatorowa. Pasta akumulatorowa stanowi około 45% masy zużytego akumulatora i jest prawie w całości siarczanem(VI) ołowiu(II) ($PbSO_4$). Innym bardzo uciążliwym składnikiem akumulatora są odpady składające się z: PCV, ebonitu, włókna szklanego, w przypadku których nie znaleziono dotychczas żadnego zastosowania i dlatego po umyciu i oczyszczeniu z ołowiu ten odpad jest składowany na wysypisku. Pasta i odpady metalowe są wsadowane do pieca obrotowego wraz z koksikiem jako reduktorem, sodą (Na_2CO_3) jako topnikiem oraz wiórami żelaznymi, których zadaniem jest wychwytywania siarki. Temperatura procesu waha się w przedziale 900–1000 °C.

$$PbSO_4 + Fe + 2C = Pb + FeS + 2CO_2 \quad (7.3)$$

$$PbSO_4 + Na_2CO_3 = PbCO_3 + Na_2SO_4 \quad (7.4)$$

Analiza chemiczna substancji występujących w procesie (rys. 7.2) pozwala dokonać jego podziału na dwa etapy.

Etap pierwszy odpowiada zużyciu węgla w ilości 0–0,2%. W tym zakresie uzysk ołowiu maleje i osiąga minimum przy zawartości węgla 0,2% (rys. 7.2b). Rysunek 7.2a pokazuje, że to minimum jest związane z maksymalną zawartością PbS we wsadzie. Ołów reaguje z siarczanem sodu, węglem i CO zgodnie z reakcją:

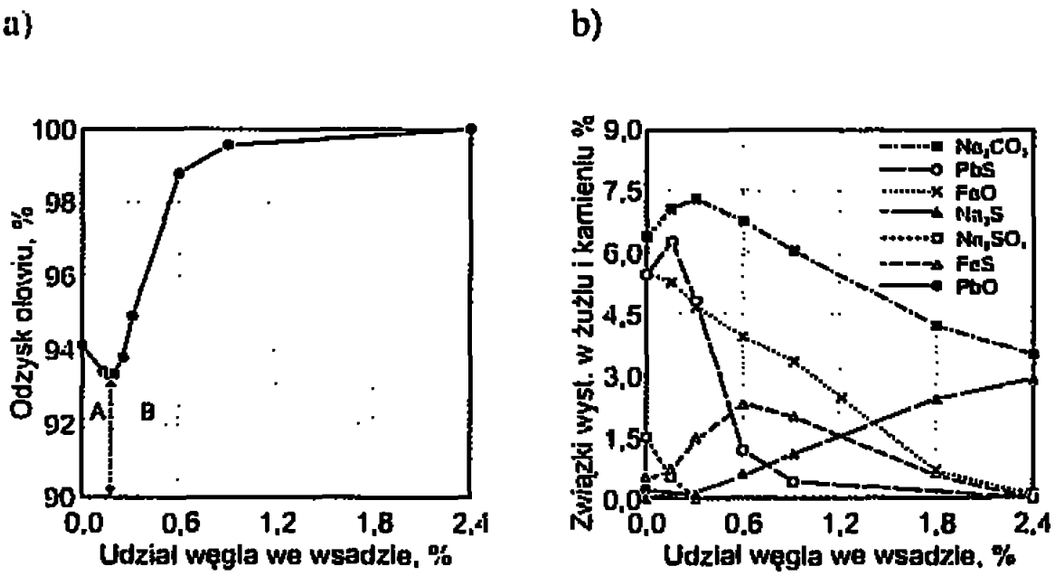
$$Pb + Na_2SO_4 + C + CO = Na_2CO_3 + PbS + CO_2 \quad (7.5)$$

Przy małej zawartości węgla we wsadzie (około 0,2%) nie tworzy się siarczan(VI) sodu, ale siarczek(II) ołowiu(II) (PbS). Natomiast przy większych zawartościach węgla (>0,2%) we wsadzie proces może być opisany przez reakcje:

$$Na_2CO_3 + 2PbS + Fe = Na_2S + FeS + 2PbO + CO \quad (7.6)$$

$$PbO + C = Pb + CO \quad (7.7)$$

W wyniku zachodzenia tych reakcji wzrasta uzysk ołowiu, co ilustruje rysunek 7.2. Stosowane piece obrotowe posiadają pojemność roboczą około 8,5 m^3 i są zasilane wsadem za pomocą przenośnika. Piec jest opalany olejem, a spaliny są po wyjściu z pieca schładzane przez dodanie powietrza, a następnie odpylane.



Rys. 7.2. Wpływ udziału węgla we wsadzie na przebieg procesu przetopu złomu akumulatorowego w krótkim piecu obrotowym [5]

Załadunek pieca jest dokonywany przez operatora znajdującego się w klimatyzowanej kabinie dźwigu lub w pokoju kontrolnym i jest nadzorowany za pomocą komputera. Spust ołowiu i żużla odbywa się metodą tradycyjną (młot i przebijak). Metal przechodzi następnie przez szereg etapów procesu rafinacji, w wyniku których otrzymuje się ołów o ściśle określonym składzie zużywany następnie do produkcji nowych akumulatorów. Żużel jest wywożony na składowisko. Zmodernizowany zakład zapewnia bardzo wysoki standard ochrony pracy, a mimo to koszty produkcji są stosunkowo niskie dzięki mechanizacji procesu i jego kontroli za pomocą komputera. Tabela 7.4 ilustruje efekty uzyskane w wyniku modernizacji zakładu.

Tabela 7.4

Zmiana niektórych parametrów zakładu przerabiającego zużyte akumulatory przed i po modernizacji [6]

Parametry	1982–1985	1986–1989
Ilość usuwanych odpadów, kg/tydzień	220	40
Średnia zawartość ołowiu we krwi obsługi pieca, µg/l	52	44
Ilość zatrudnionych	240	200
Ilość produkowanego Pb w Mg na zatrudnionego	188	275

7.2.1. Usprawnienia procesu

Początek lat 90. przyniósł ponownie bardzo duży spadek cen ołowiu na rynkach światowych (tab. 7.1); do tego stopnia, że złom ołowiu kosztował mniej aniżeli złom stali. Nic dziwnego, że zaczęto pozostawiać akumulatory w złomowanych samochodach. Efekt takich praktyk nie kazał na siebie długo czekać – huty stali zaczęły mieć poważne trudności z jakością produkowanej stali i były zmuszone do przedsięwzięcia środków do zastopowania tego procederu. W tym samym czasie ponownie zostały zaostrzone przepisy dotyczące ochrony środowiska. Te nowe przepisy nakazują:

- transport złomu ołowiowego może się odbywać na paletach lub w pojemnikach z PCV albo ze stali nierdzewnej o pojemności 0,75 m^3;
- zużyte palety są traktowane jako odpad zawierający ołów, który musi podlegać utylizacji;
- punkty skupu złomu ołowiowego wymagają rejestracji i muszą spełnić odpowiednie przepisy odnośnie do składowania złomu i jego transportu;
- składowiska żużli otrzymywanych z przerobu złomu ołowiowego muszą posiadać specjalne zabezpieczenia, ponieważ żużle podlegają rozpuszczaniu w wodzie gruntowej.

Z powyższego wynika, że budowa nowych urządzeń do przerobu złomu akumulatorowego jest z punktu widzenia ekonomicznego bardzo ryzykownym przedsięwzięciem. Z tego też względu zakłady przerabiające złom dążą raczej do intensyfikacji istniejącego procesu, co zazwyczaj daje bardzo dobre wyniki przy kosztach, które kształtują się na poziomie 1/3 kosztów nowej inwestycji.

7.2.2. Wprowadzenie palników olejowych zasilanych powietrzem wzbogaconym w tlen

Wielu użytkowników pieców obrotowych wprowadziło powietrze wzbogacone w tlen do zasilania palników, kierując się dwoma powodami. Po pierwsze, zawsze w takich przypadkach wzrasta wydajność (przewał) pieca, po drugie zmniejsza się ilość spalin i w ten sposób powiększamy zdolność urządzeń odpylających do efektywniejszego ich oczyszczania, a po trzecie poprawia się efektywność energetyczna procesu. W jednej z przetwórni złomu ołowiowego w Wielkiej Brytanii zastosowano powietrze wzbogacone w tlen celem powiększenia wydajności pieca. Palniki zużywają 300 l/h oleju i 300 m^3/h tlenu. Czas wytopu został wskutek tego skrócony o 17%, a wydatek poniesiony na tlen został zrekompensowany z naddatkiem przez obniżkę zużycia energii elektrycznej, oleju oraz kosztów robocizny.

7.2.3. Suszenie wsadu przed załadunkiem do pieca

Wprowadzenie suszenia wsadu w suszarniach bębnowych pozwoliło na zasilanie suchym wsadem pieca obrotowego, co z kolei spowodowało wzrost ilości przerabianego złomu, obniżenie zużycia wyłożenia pieca. Suszarnia o wymiarach 15 m × ϕ2 m pracuje w przeciwprądzie i pozwala na usunięcie trzech ton wody w ciągu godziny. Suszarnia posiada odpylnię workową z rewersyjnym przepływem gazu i taką konstrukcją, która uniemożliwia kondensację pary na workach odpyini i ich zatykanie.

7.2.4. Szybki załadunek pieca

W wyniku uprzedniego suszenia wsadu, który jak wiadomo zawiera do 50% pasty i mułu, jest możliwe przyspieszenie załadunku wsadu. Dzięki temu przedsięwzięciu uzyskano bardzo pozytywne wyniki, które ilustruje tabela 7.5.

Tabela 7.5

Wyniki otrzymane przed wprowadzeniem i po wprowadzeniu zmian technologii przerobu złomu ołowiowego [6]

	Przed zmianą	Z tlenem	Tlen + suchy wsad	Tlen + suchy wsad + szybki załadunek
Czas załadunku, h	0,5	0,5	0,5	0,25
Czas topienia wsadu, h	3,0	2,5	2,0	2,0
Czas spustu, h	0,5	0,5	0,5	0,5
Czas cyklu, h	4,0	3,5	3,0	2,75
Liczba roboczogodzin/1t Pb	0,77	0,67	0,57	0,53
Energia elek., kWh/1t	202	152	153	142
Olej l/1t	97	85	96	90
Tlen m^3/h	0	91	78	72
Wielkość produkcji	100	115	133	146

Istotną sprawą w przypadku tego typu zakładów jest pozyskanie dogodnych miejsc składowania żużli powstających w procesie przetopu złomów ołowiowych. Tu musi być zapewniona współpraca z miejscowymi władzami w tym względzie oraz dokładnie rozpoznana budowa geologiczna okolicy miejsca, gdzie ma znajdować się składowisko.

Wprowadzone usprawnienia sprawiły, że procesy pirometalurgiczne stały się tanie, co powoduje, że wzrosła różnica między kosztami wytwarzania ołowiu na drodze hydrometalurgicznej a kosztami produkcji ołowiu metodą pirometalurgiczną. Niemniej według opinii wielu ekspertów przyszłość metalurgii ołowiu należy do metod hydrometalurgicznych.

7.3. Zastosowanie pieca Kaldo do produkcji ołowiu z materiałów odpadowych

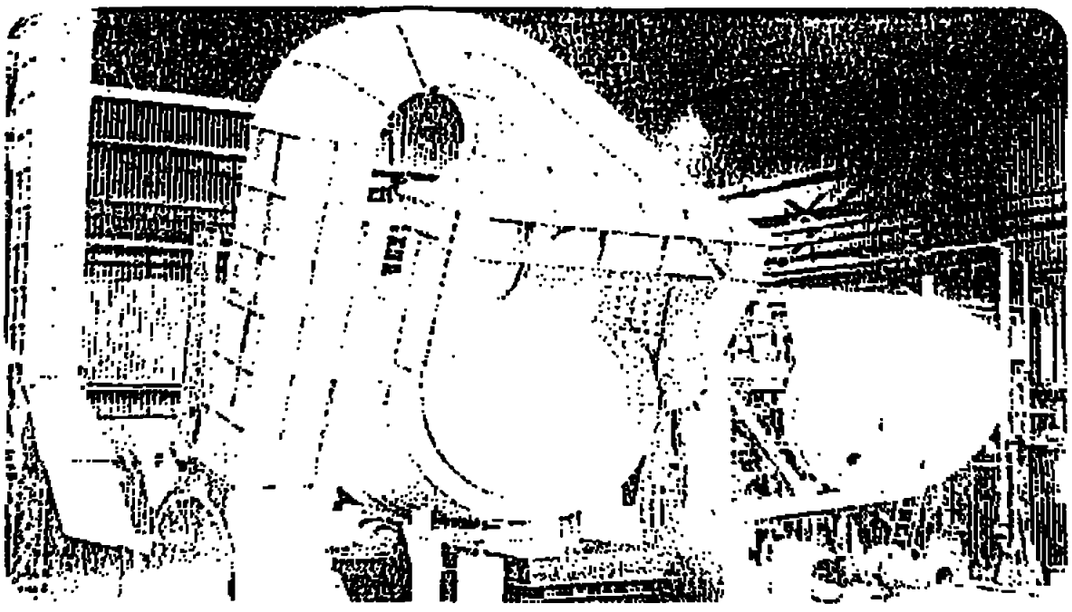
W hucie Rönnskär (Szwecja), która należy do firmy Boliden Metall AB przerabia się bardzo złożone rudy polimetaliczne i dlatego otrzymuje się pyły zawierające wiele metali, między innymi ołów. Pyły zawierające ołów pochodzą tam z odpylni konwertorów kamienia miedziowego, pyłów z procesu spiekania koncentratu cynkowego i pierwotnie były sprzedawane producentom ołowiu. Na skutek działania przepisów o ochronie środowiska, odbiorcy pyłów ołowionośnych zaczęli obciążać firmę Boliden karami za nadmierną zawartość arsenu, antymonu, chlorowców i kadmu w tych pyłach, tak że w efekcie ich sprzedaż stała się nieopłacalna. W konsekwencji Boliden Metall AB został zmuszony do opracowania własnej technologii przerobu pyłów i innych materiałów ołowionośnych. Tabela 7.6 podaje skład materiałów, które są przerabiane według technologii tej firmy w piecu Kaldo. Pierwsze próby z przetopu tych materiałów przeprowadzono w 1972 roku w konwertorze obrotowym z górnym dmuchem. Wsad jest ładowany do pieca za pomocą podajnika łańcuchowego, a oprócz tego dodawane są topniki i koks. Piec jest całkowicie izolowany od hali za pomocą specjalnej obudowy wokół niego, co pozwala na utrzymanie bardzo korzystnych warunków pracy.

Tabela 7.6

Skład (% mas.) materiałów ołowionośnych przetwarzanych w piecu Kaldo [7]

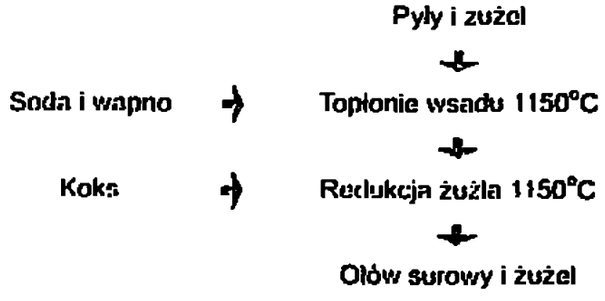
Pierwiastek	Pyły z procesu konwertorowania kamienia Cu	Pyły ze spiekania koncentratów Zn, % mas.	Odpady z procesu ługowania spieków koncentratu Zn
Pb	43,1	50,0	48,9
Zn	11,1	14,7	5,0
As	3,3	7,4	2,2
Sb	0,22	0,43	0,95
Su	0,81	1,21	1,96
Cu	0,6	0,1	0,12
S	9,9	6,4	9,2
Cl	0,61	1,46	0,06
F	0,022	0,7	0,1
Cd	0,73	0,42	–

Średnica wewnętrzna pieca wynosi 3,6 m, a jego wysokość 6,5 m. Piec jest odchylony od pionu początkowo o 22°, a następnie o 28° w czasie pracy, przy czym równocześnie obraca się dookoła swojej osi z prędkością do 15 obr/min. Rysunek 7.3 pokazuje fotografię pieca Kaldo podczas spustu metalu.



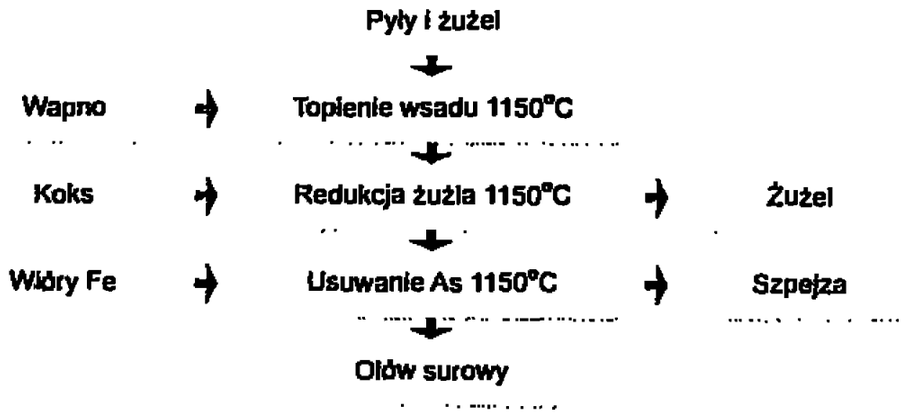
Rys. 7.3. Pice Kaldo podczas spustu metalu

Granulowane pyły i żużle pochodzące z procesu fumingowania cynku oraz soda, wapno i zgary były podawane do pieca Kaldo. Ciepło dostarcza palnik olejowo-tlenowy. Podczas topienia siarczek(II) ołowiu utlenia się do tlenku ołowiu(II) i SO_2. Po stopieniu do pieca dodawany jest koksik celem redukcji tlenku ołowiu(II) zawartego w żużlu do metalicznego ołowiu. Gdy zawartość ołowiu w żużlu spadnie do poziomu mniejszego aniżeli 1%, to wówczas żużel jest zlewany do kadzi i przewożony do pieca, gdzie następuje jego fumingowanie. Fumingowanie polega na przepuszczaniu przez żużel zdyspergowanego gazu redukcyjnego w wyniku czego następuje odpędzanie ołowiu w postaci par Pb i PbO, które są unoszone razem z wtłaczanym gazem. Następnie ołów zlewany jest do kadzi i tam przechowywany aż uzbiera się 60–90 ton metalu. Ten ołów pompuje się na powrót do pieca Kaldo celem dokonania rafinacji. W procesie rafinacji można przeprowadzić selektywne utlenianie cyny (suche zgary), a następnie arsenu i antymonu (zgary płynne). Schemat tego procesu z roku 1976 ilustruje rysunek 7.4, przy czym wówczas dzienna produkcja ołowiu wynosiła 60 ton.



Rys. 7.4. Schemat procesu przerobu pyłów ołowionośnych w piecu Kaldo [7]

W następnych latach czynniki ekonomiczne wymusiły poczynienie pewnych zmian w procesie. Do otrzymanego ołowiu dodaje się wióry żelazne i w ten sposób wyprowadza się z ołowiu arsen w postaci tzw. szpejzy, którą jest stop Fe-As. Następnie tak zmieniono skład żużla, że możliwe było wyeliminowanie drogiej sody. Zmiany te skróciły czas trwania procesu, ale kosztem powiększenia zawartości ołowiu w żużlu do 1,5%. Rysunek 7.5 pokazuje schemat współczesnego procesu do otrzymywania ołowiu w piecu Kaldo, dzięki któremu produkcja ołowiu surowego wzrosła do 140 Mg dziennie.



Rys. 7.5. Schemat zmodyfikowanej technologii przerobu pyłów ołowionośnych w piecu Kaldo [7]

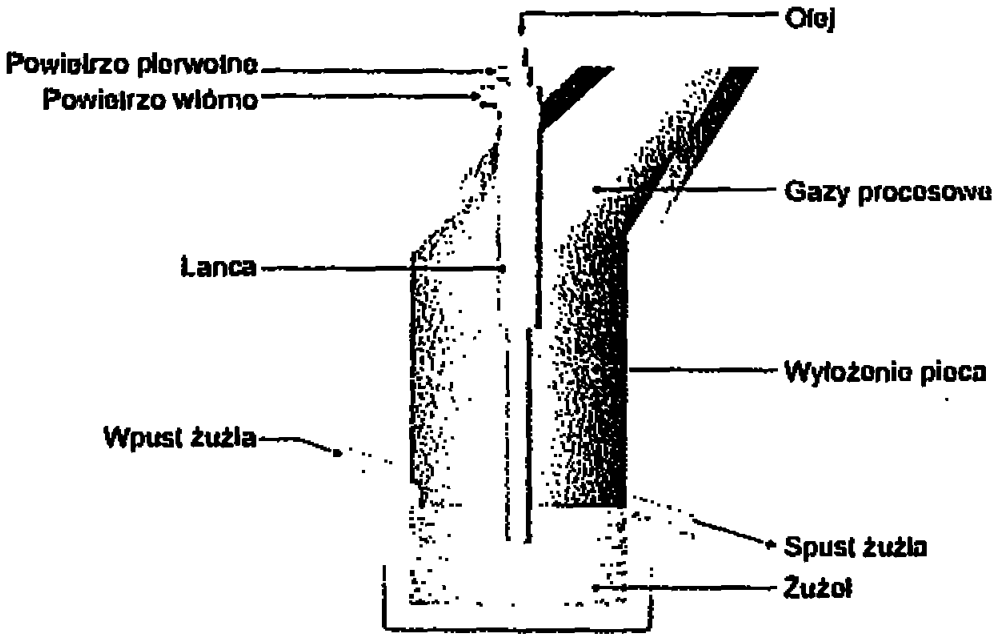
Po wielokrotnych modyfikacjach procesu w piecu Kaldo może być on zastosowany do przerabiania pyłów o bardzo różnorodnym składzie. Proces jest ekologicznie bezpieczny, a stężenie ołowiu w powietrzu na hali nie przekracza 0,1 mg/ m^3.

7.4. Fumingowanie żużli ołowiowo-cynkowych

Żużle otrzymywane podczas produkcji ołowiu lub cynku zawierają znaczne ilości tych metali i wobec tego zazwyczaj nie odpowiadają wymaganiom stawianym przez przepisy o ochronie środowiska. W krajach zachodnich stosuje się do badania tych żużli test TCLP (Toxicity Characteristic Leach Procedure), który określa ile metali ciężkich może przejść do wody w kontakcie z danym odpadem, np. żużlem. W przypadku żużli ołowiowo-cynkowych przepisy obowiązujące w Japonii określają zawartość metali ciężkich w roztworze po ługowaniu żużla wodą. Stężenia metali ciężkich powinny wynosić: Cd < 1 mg/l; Pb < 5,0 mg/l; As < 5,0 mg/l. Aby sprostać tym wymaganiom, coraz częściej żużle ołowiowo-cynkowe poddaje się procesowi fumingowania, dzięki czemu ogranicza się zawartość metali ciężkich (Pb, Zn, Cd) w żużlu odpadowym.

Rysunek 7.6 ilustruje piec do fumingowania żużli w jednej z hut japońskich. Piec ma kształt cylindryczny o średnicy wewnętrznej 2,4 m i wysokości 6 m. Masa

jednorazowo przerabianego żużla jest taka, aby jego warstwa miała głębokość około 0,7 m. Olej z powietrzem podawany jest za pomocą lancy (typ Ausmelt), przy czym na końcu lancy następuje niepełne spalanie oleju (niedobór tlenu), dzięki czemu powstające gazy mają charakter redukujący. Tlenki cynku, kadmu i ołowiu są redukowane, a powstające pary tych metali są unoszone przez gazy odlotowe. Pary metali są utleniane w środku pieca za pomocą powietrza podawanego przez lancę. Ilość podawanego powietrza do pieca jest taka, aby temperatura gazów procesowych nie przekraczała 1200 °C.



Rys. 7.6. Schemat pieca do fumingowania żużli cynkowo-ołowiowych [8]

Użyta lanca składa się z czterech koncentrycznych rur, przy czym środkowa rura służy do podawania i rozpraszania oleju za pomocą sprężonego powietrza. Przez następne dwie rury podawane jest powietrze potrzebne do niepełnego spalania oleju. Konstrukcja tych rur jest taka, aby przepływające przez nie powietrze ulegało zawirowaniu i silnej turbulencji. Taki układ sprzyja chłodzeniu lancy i zwiększa turbulencję w kąpieli. Czwarta rura służy do podawania powietrza utleniającego pary cynku, kadmu i ołowiu oraz dopalenia gazów technologicznych. Lanca jest zbudowana z wysokogatunkowej stali żaroodpornej i jest chroniona przez warstwę zakrzepłego żużla, która powstaje dzięki chłodzącemu powietrzu. Podczas procesu lanca jest zanurzona w żużlu na głębokość około 0,3 m. Niektóre parametry procesu podaje tabela 7.7.

Skład podawanego oleju jest następujący:

węgiel – 85,9%,
wodór – 11,4%,
siarka – 2,5%,
azot – 0,2%.

Produktami procesu są żużel odpadowy i pyły, których skład podaje tabela 7.8.

Tabela 7.7

Parametry procesu fumingownnia żużli olowiowo-cynkowych [8]

Ilość przerabianego żużla	10 Mg/h
Ilość podawanego oleju	400 l/h
Ilość powietrza do rozpylania i podawania oleju	10 Nm^3/h
Ilość powietrza pierwotnego do spalania oleju	1,53 Nm^3/h
Ilość powietrza wtórnego do utleniania par i dopalania gazów	1,54 Nm^3/h
Temperatura żużla	1250–1300 °C

Tabela 7.8

Sklad chemiczny przerabianego żużla, żużla odpadowego i pylów [8]

	% mas.							
	Zn	Pb	Cu	Ag(g/Mg)	S	FeO	SiO_2	CaO
Żużel wyjściowy	6,5	0,5	0,4	30	2,7	37	20	14
Żużel odpadowy	3,0	0,1	0,5	25	2,6	40	19	13
Pyły	60	12	0,1	100	0,5	0,3	0,1	0,1

W wyniku procesu żużel odpadowy spełnia wymagania testu TCLP i wykazuje następującą ługowalność: Cd < 0,001 mg/l; Pb – 0,5 mg/l; As – 0,05 mg/l.

7.5. Metody usuwania siarki z pasty akumulatorowej

Zasadniczym problemem w procesie recyklingu ołowiu ze złomu akumulatorowego jest usunięcie siarki z pasty akumulatorowej. W najprostszej wersji operacja ta polega na związaniu siarki występującej w siarczanie(VI) ołowiu(II) $PbSO_4$ w formę siarczku(II) żelaza(II) i siarczku(II) sodu. W tym celu oprócz złomu ołowiowego do pieca obrotowego (KPO) dodajemy złomu żelaznego (Fe) i sody (Na_2CO_3), które w obecności węgla wiążą siarkę zgodnie z reakcjami:

$$PbSO_4 + Fe + 2C = Pb + FeS + 2CO_2 \quad (7.8)$$

$$Na_2CO_3 + PbSO_4 + 2{,}5C = Na_2S + Pb + 3{,}5CO_2 \quad (7.9)$$

Siarczki żelaza(II), sodu i ołowiu(II) tworzą kamień, który jest trudny do dalszego przerobu i dlatego jest składowany. Problem polega na tym, że oprócz siarczku sodu i żelaza część siarki przedostaje się do otoczenia w formie SO_2, co jak wiadomo jest szkodliwe dla środowiska (kwaśne deszcze, korozja urządzeń):

$$PbSO_4 + C = PbO + SO_2 + CO \qquad (7.10)$$

Metoda ta wiąże się jak widać nie tylko z emisją pewnej ilości SO_2 do otoczenia, lecz oprócz tego także z powstawaniem pewnej ilości żużla, który nie jest neutralny dla środowiska. W miarę jak przepisy o ochronie środowiska są zaostrzane przetwórcy złomu akumulatorowego podejmują próby opracowania metody utylizacji siarki zawartej w siarczanie(VI) ołowiu(II) w sposób, który nie wiązałby się z powstawaniem żużla oraz emisją SO_2 do atmosfery.

7.5.1. Usuwanie siarki z pasty akumulatorowej za pomocą ługowania roztworem węglanu amonu

Do pokruszonego złomu akumulatorowego dodaje się roztworu węglanu amonu $(NH_4)_2CO_3$, który neutralizuje resztki kwasu siarkowego oraz bierze udział w reakcji wymiany

$$H_2SO_4 + (NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_2SO_4 + H_2O + CO_2 \qquad (7.11)$$

$$PbSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = PbCO_3 + (NH_4)_2SO_4 \qquad (7.12)$$

Siarczan(VI) amonu jest usuwany, a węglan ołowiu(II) po odwodnieniu ładowany do pieca.

7.5.2. Usuwanie siarki z pasty akumulatorowej za pomocą ługowania roztworem węglanu sodu

Pasta akumulatorowa jest ługowana za pomocą wodnego roztworu sody, a w wyniku ługowania zachodzi reakcja wymiany:

$$PbSO_4 + Na_2CO_3 = PbCO_3 + Na_2SO_4 \qquad (7.13)$$

Reakcja ta może zajść na skutek różnicy w wartościach iloczynu rozpuszczalności $PbSO_4$ ($7{,}1 \cdot 10^{-3}$) oraz $PbCO_3$ ($1{,}1 \cdot 10^{-4}$). Po sedymentacji następuje filtracja roztworu, po czym otrzymany szlam składający się głównie z węglanu ołowiu(II) ($PbCO_3$) jest kierowany do przerobu na ołów. Otrzymany roztwór zawiera siarczan(VI) sodu (Na_2SO_4) z pewną ilością nieprzereagowanej sody, poddawany jest krystalizacji, w wyniku której wydziela się siarczan(VI) sodu–woda(1/10) ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$). Siarczan(VI) sodu po usunięciu wody krystalizacyjnej jest produktem handlowym.

7.5.3. Usuwanie siarki z pasty akumulatorowej za pomocą ługowania roztworem wodorotlenku sodu

Niektóre zakłady przerabiające złom akumulatorowy usiłują rozwiązać problem usuwania siarki przez tworzenie siarczanu(VI) sodu powstającego w wyniku ługowania pasty roztworem wodorotlenku sodu (soda kaustyczna):

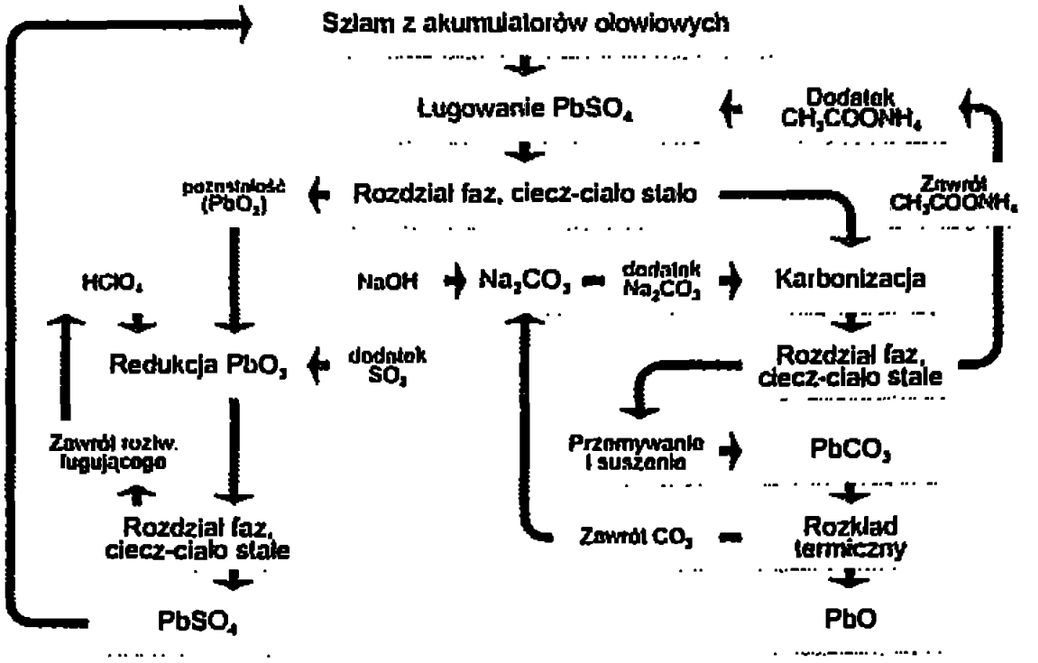
$$PbSO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + Pb(OH)_2 \qquad (7.14)$$

Osad, który składa się prawie w całości z wodorotlenku ołowiu, jest przerabiany w piecu, natomiast siarczan sodu może być kierowany do ścieków w pewnych rejonach, ale też nie we wszystkich. Można go także wykrystalizować i po usunięciu wody krystalizacyjnej jest produktem handlowym. W efekcie otrzymuje się mniej żużla. Niektórzy zaczęli prace nad odzyskiem siarczanu sodu w postaci krystalicznej, który jest używany do produkcji detergentów. Niestety proces jest bardzo drogi, a otrzymany produkt niskiej jakości.

7.5.4. Usuwanie siarki z pasty akumulatorowej za pomocą ługowania roztworem octanu amonu

Schemat procesu usuwania siarki z pasty ołowiowej za pomocą ługowania roztworem octanu amonu prezentuje rysunek 7.7. Proces składa się z trzech etapów:

- selektywnego ługowania $PbSO_4$ za pomocą roztworu octanu amonu (CH_3COONH_4),
- odzysku węglanu ołowiu $PbCO_3$,
- redukcji PbO_2 za pomocą SO_2.



Rys. 7.7. Schemat procesu hydrometalurgicznego przerobu pasty akumulatorowej [9]

W procesie ługowania za pomocą wodnego roztworu octanu amonu CH_3COONH_4 zachodzi reakcja:

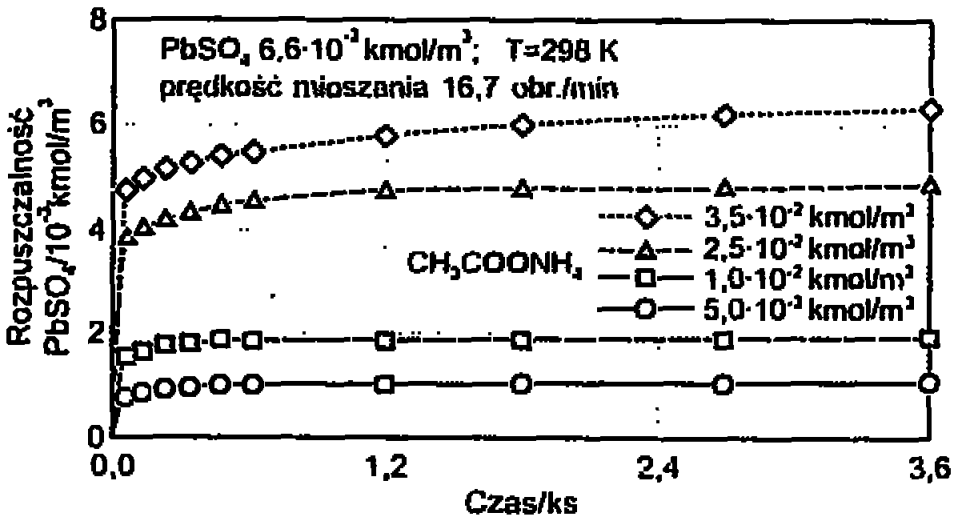
$$PbSO_{4(s)} + 2CH_3COONH_4 = Pb(CH_3COO)_2 + (NH_4)_2SO_4 \qquad (7.15)$$

Niestety, obecny w paście tlenek olowiu(IV) (PbO_2) nie reaguje z octanem amonu i dlatego musi być zredukowany do PbO w osobnym procesie za pomocą SO_2 w środowisku kwaśnym:

$$PbO_{2(s)} + SO_{2(g)} + H^+_{woda} = HSO^-_{4(woda)} + Pb^{2+}_{woda} \qquad (7.16)$$

$$Pb^{2+} + HSO_4^- = PbSO_{4(s)} + H^+ \qquad (7.17)$$

Rozpuszczalność $PbSO_4$ w roztworze CH_3COONH_4 zależy od jego stężenia, co ilustruje rysunku 7.8.



Rys. 7.8. Zależność rozpuszczalności $PbSO_4$ w roztworze wodnym octanu amonu od czasu ługowania [9]

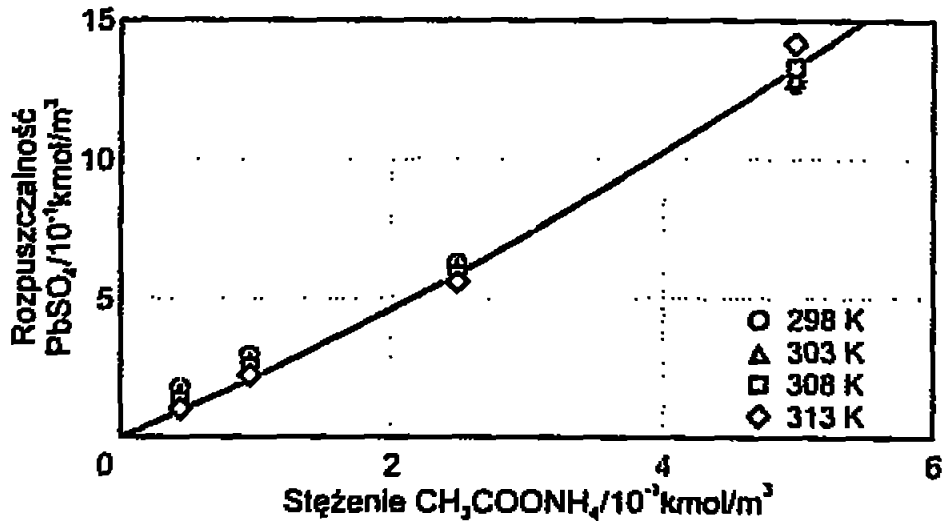
Rozpuszczalność $PbSO_4$ w roztworze octanu amonu praktycznie nie zależy od temperatury roztworu, co z kolei pokazuje rysunek 7.9. W następnym etapie dodatek czynnika karbonizującego powoduje wzrost pH do wartości około 9,5, przy której wytrąca się węglan olowiu(II):

$$Pb(CH_3COO)_2 + Na_2CO_3 = PbCO_3 + 2CH_3COONa \qquad (7.18)$$

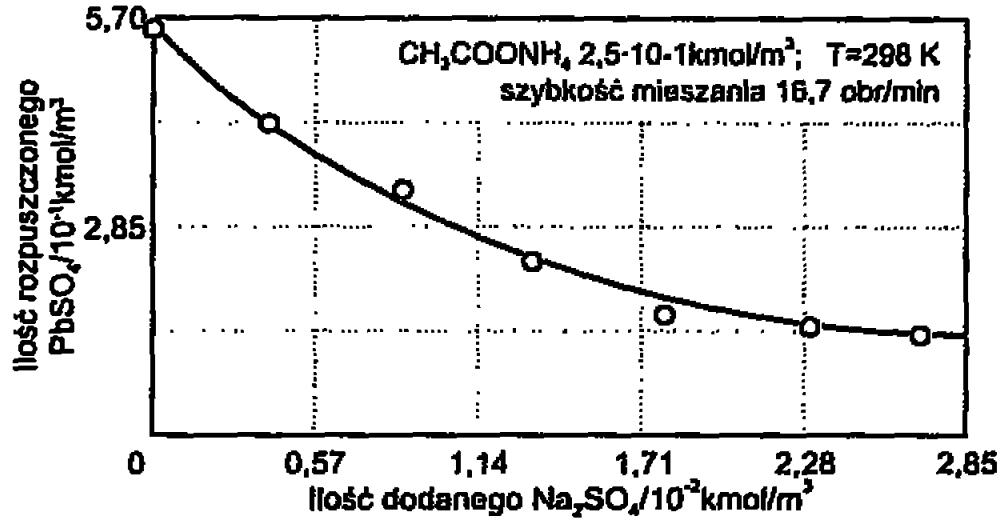
Oprócz tego zachodzi reakcja wymiany:

$$2CH_3COONa + (NH_4)_2SO_4 = 2CH_3COONH_4 + Na_2SO_4 \qquad (7.19)$$

Niestety tworzący się siarczan(VI) sodu (Na_2SO_4) obniża rozpuszczalność siarczanu ołowiu(II), co pokazuje rysunek 7.10.



Rys. 7.9. Zależność rozpuszczalności siarczanu ołowiu w roztworze octanu amonu od jego stężenia w przypadku różnych temperatur [9]



Rys. 7.10. Zależność rozpuszczalności siarczanu ołowiu od stężenia siarczanu sodu w roztworze [9]

7.6. Technologia CX-EWS do odzysku ołowiu ze zużytych akumulatorów

Proces ten jest jedną z metod hydrometalurgicznych i nie został jeszcze zastosowany w praktyce, niemniej może się okazać, że dalsze zaostrzenie przepisów o ochronie środowiska zmusi zakłady przerabiające zużyte akumulatory do wprowadzenia

nowych usprawnień, przez co technologia tradycyjna stanie się bardziej kosztowna. Technologia CX-EWS jest rozwinięciem wcześniejszej metody CX-EW, która składa się z trzech etapów [10]:

- Zamiana nierozpuszczalnych związków ołowiu, takich jak $PbSO_4$ i PbO_2, w związki, które mogą być ługowane.
- Ługowanie za pomocą odpowiednio dobranej cieczy, celem przeprowadzenia ołowiu do roztworu.
- Elektrolityczne wydzielenie ołowiu w elektrolizerach z nierozpuszczalnymi anodami.

Te trzy etapy można przedstawić w postaci reakcji:

$$Pb_{nierozp.} + (\text{Związki chemiczne}) = (\text{Związki Pb})_{ługowalne} + (\text{Produkty uboczne})$$

$$Pb_{ługowalne} + 2H^+ = Pb^{2+} + H_2O$$

$$Pb^{2+} + H_2O = Pb + 2H^+ + 0{,}5O_2$$

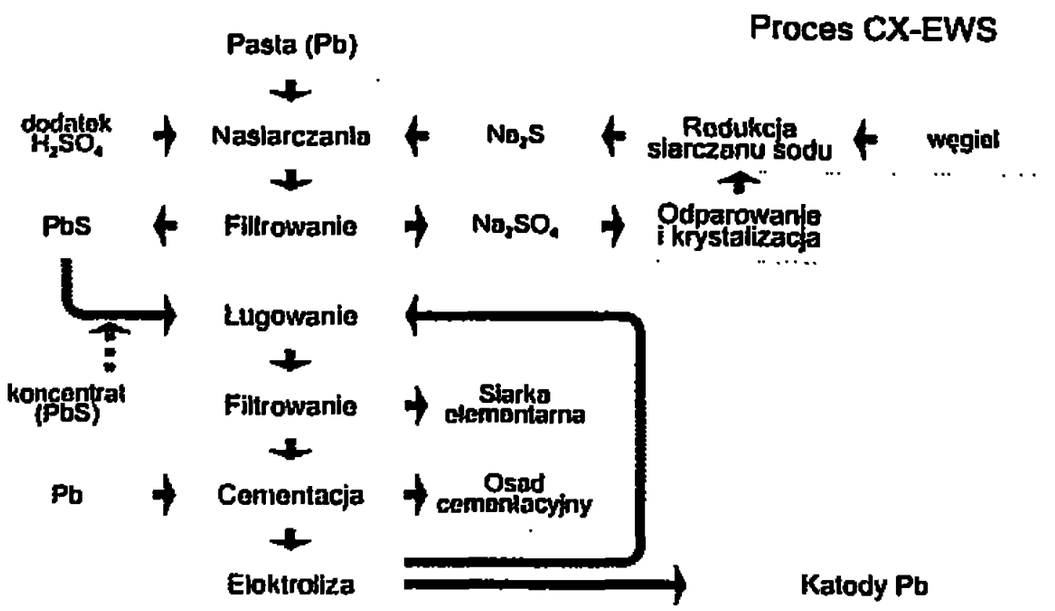
$$\text{Sumarycznie: } Pb_{nierozp.} + (\text{Związki chemiczne}) \xrightarrow{2F} Pb + 0{,}5O_2 + (\text{Produkty uboczne})$$

W praktyce stosuje się takie związki chemiczne jak Na_2CO_3 lub NaOH, dzięki którym zamieniamy $PbSO_4$ w $PbCO_3$ lub $Pb(OH)_2 \cdot PbO_2$, który stanowi znaczącą część aktywnej masy akumulatora i redukuje się za pomocą różnych reduktorów (w zależności od stosowanej technologii). Elektrolityczne wydzielanie ołowiu przy użyciu nierozpuszczalnej anody różni się od podobnych procesów stosowanych do otrzymywania innych metali nieżelaznych w dwóch kwestiach:

- Ołów jest nierozpuszczalny w kwasie siarkowym i dlatego jako elektrolit stosuje się kwas heksafluorokrzemowy H_2SiF_6 lub kwas tetrafluoroborowy HBF_4.
- Ołów wykazuje tendencję do utleniania się na anodzie, w wyniku czego tworzy się PbO_2 przy potencjale niższym niż podczas wydzielania się tlenu.

Kompleksowe kwasy fluorowe są bardzo agresywne w stosunku do materiału anod. Tylko tantal aktywowany za pomocą katalizatora przyspieszającego wydzielanie tlenu może być użyty jako materiał anod. Firma „Engitec" opracowała taki materiał na anody, którym jest drut miedziany pokryty aktywowanym tantalem. Materiał ten jest w dobrym stanie nawet po 15 000 godzinach pracy w środowisku kompleksowych kwasów fluorowych (H_2SiF_6, HBF_4), niestety koszt takiej anody jest w dalszym ciągu bardzo wysoki.

Aby zapobiec tworzeniu się PbO_2 na anodzie, do roztworu dodaje się inhibitorów, takich jak fosfor (P), arsen (As), kobalt (Co), ale mimo to wciąż są problemy z elektrolizą.



Rys. 7.11. Schemat procesu CX-EWS do otrzymywania ołowiu ze złomu akumulatorowego [10]

W wyniku badań nad wyżej przedstawioną technologią został zaproponowany nowy proces, CX-EWS (rys. 7.11), który składa się z czterech etapów:

Etap 1 – Produkcja siarczku ołowiu z pasty akumulatorowej

Związki ołowiu obecne w paście akumulatorowej reagują z siarczkiem(II) sodu:

$$PbSO_4 + Na_2S = PbS + Na_2SO_4 \qquad (7.20)$$

$$PbO_2 + 2Na_2S + 2H_2SO_4 = PbS + S + 2Na_2SO_4 + 2H_2O \qquad (7.21)$$

$$PbO + Na_2S + H_2SO_4 = PbS + Na_2SO_4 + H_2O \qquad (7.22)$$

Iloczyn rozpuszczalności siarczku ołowiu PbS wynosi $K = 10^{-27}$ i jest znacznie niższy od iloczynu rozpuszczalności węglanu ołowiu ($PbCO_3$, $K = 10^{-8}$) lub wodorotlenku ołowiu ($Pb(OH)_2$; $K = 10^{-10}$). Wobec powyższego, praktycznie cały ołów przechodzi w siarczek ołowiu.

Powyższe reakcje zachodzą równocześnie w tym samym reaktorze, przy czym temperatura i pH roztworu są podstawowymi parametrami procesu. Zachodzące reakcje są egzotermiczne, wobec tego nie jest potrzebne ogrzewanie roztworu celem uzyskania odpowiedniej szybkości procesu. Po zajściu reakcji następuje filtracja roztworu, przy czym podatność na filtrowanie PbS jest znacznie lepsza aniżeli $PbCO_3$ i $Pb(OH)_2$. Przemywanie wodą PbS pozwala na prawie całkowite usunięcie jonów Na^+, co w konsekwencji sprawia, że nie ma potrzeby usuwania sodu z elektrolitu.

Etap 2 – Ługowanie PbS za pomocą tetrafluoroboranu żelaza(III)

Proces nosi nazwę FLUBOR® i jest wynikiem prac badawczych prowadzonych przez kilka lat. W trakcie tych badań zauważono, że szybkość ługowania PbS jest większa wówczas, gdy PbS jest wydzielony na drodze chemicznej i rozproszony pomiędzy innymi niż siarczki minerałami. Reakcja ługowania zachodzi następująco:

$$PbS + 2Fe(BF_4)_3 = Pb(BF_4)_2 + 2Fe(BF_4)_2 + S \qquad (7.23)$$

Reakcja ta zachodzi w przeciągu kilku minut w temperaturze pokojowej.

Etap 3 – Elektroliza w elektrolizerze FLUBOR®

Elektrolit oczyszczony z metali ciężkich (Sb, Cu, As, Sn, Te, Sc) przechodzi do elektrolizerów, gdzie następuje wydzielanie ołowiu:

Na katodzie: $Pb(BF_4)_2 + 2e \rightarrow Pb + 2BF_4^-$

Na anodzie: $2Fe(BF_4)_2 + 2BF_4^- - 2e \rightarrow 2Fe(BF_4)_3$

Reakcja sumaryczna $Pb(BF_4)_2 + 2Fe(BF_4)_2 \rightarrow Pb + 2Fe(BF_4)_3$

Proces elektrolizy zachodzi bez wydzielania się tlenu na anodzie przy napięciu o około 1000 mV niższym aniżeli podczas elektrolizy z wydzieleniem się tlenu (jak to się dzieje w technologii CX-EW). Wobec tego zużywa się około 330 kWh mniej energii na wydzielenie 1 Mg ołowiu. Anoda jest wykonana z grafitu i przewiduje się, że okres jej pracy będzie większy niż 5 lat. Potencjał utleniający Fe^{2+} jest dużo niższy aniżeli potencjał utleniania grafitu i tworzenia się PbO_2.

Etap 4 – Produkcja Na_2S z roztworu Na_2SO_4

Roztwór zawierający siarczan(VI) sodu zatęża się celem wykrystalizowania stałego siarczanu(VI) sodu (Na_2SO_4), który następnie redukuje się za pomocą węgla do siarczku(II) sodu:

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2 \qquad (7.24)$$

Optymalne parametry tej reakcji są następujące:

- temperatura = 900 °C,
- czas procesu = 1,5 h,
- ilość węgla = 25% ilości Na_2SO_4.

W tych warunkach wydajność procesu przekracza 90%, a otrzymany produkt jest płynny i łatwo go usunąć z pieca.

7.7. Metoda Placid

Metoda Placid polega na ługowaniu ołowiu, tlenków ołowiu (PbO, PbO_2) oraz siarczanu(VI) ołowiu(II) ($PbSO_4$) przez roztwór soli kuchennej w kwasie solnym o podwyższonej temperaturze (około 80 °C). Produktem reakcji jest chlorek ołowiu, który po oczyszczeniu służy jako elektrolit w procesie elektrolitycznego otrzymywania ołowiu. Ołów wydziela się na katodzie w procesie elektrolizy przy równoczesnym uwolnieniu anionu chloru w przestrzeni katodowej. Jon wodoru powstający z rozkładu wody przenika przez membranę do przestrzeni katodowej, gdzie powstaje kwas solny w wyniku połączenia z anionem chloru. Powstały kwas solny służy do ługowania pasty ołowiowej z akumulatorów. Oprócz chlorku ołowiu podczas ługowania pasty ołowiowej tworzy się siarczan(VI) sodu. W następnych etapach procesu siarczan(VI) sodu Na_2SO_4 przechodzi w gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ w procesie neutralizacji. Dodatek mleka wapiennego $Ca(OH)_2$ do elektrolitu powoduje powstanie chlorku wapnia i wody, po czym chlorek wapnia reaguje z siarczanem sodu i wytrąca się gips. Proces można podzielić na trzy etapy:

Etap I – Ługowanie pasty ołowiowej

Reakcje zachodzące w tym etapie procesu są następujące:

$$PbO + 2HCl = PbCl_2 + H_2O \tag{7.25}$$

$$Pb + PbO_2 + 4HCl = 2PbCl_2 + 2H_2O \tag{7.26}$$

$$PbSO_4 + 2NaCl = PbCl_2 + Na_2SO_4 \tag{7.27}$$

$$Na_2SO_4 + 2HCl + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2NaCl + 2H_2O \tag{7.28}$$

Etap II – Oczyszczanie elektrolitu (cementacja domieszek)

Oczyszczanie elektrolitu polega na cementacji domieszek za pomocą proszku ołowiu:

$$MeCi_2 + Pb = PbCl_2 + Mc \tag{7.29}$$

Etap III – Elektrolityczne wydzielanie ołowiu

Katoda: $PbCl_2 + 2e^- = Pb + 2Cl^-$

Anoda: $H_2O = 2H^+ + 0{,}5O_2 + 2e^-$

Sumarycznie: $PbCl_2 + H_2O = Pb + 2HCl + 0{,}5O_2$

Sumaryczną reakcję dla wszystkich trzech etapów można zapisać równaniem:

$$PbCl_2 + H_2O = Pb + 2HCl + 0{,}5O_2 \qquad (7.30)$$

Porównanie technologii PLACID z innymi procesami ilustruje tabela 7.9.

Tabela 7.9

Porównanie procesu PLACID z innymi technologiami przerobu pasty ołowiowej [11]

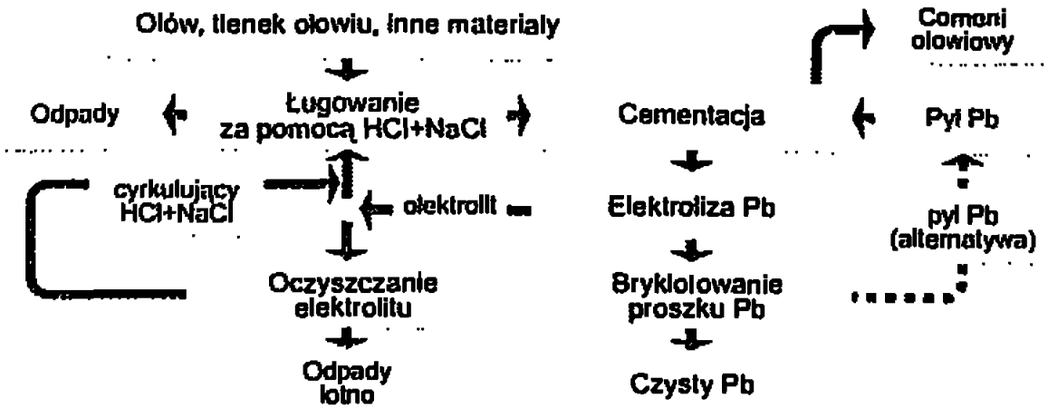
Proces	Elektrolit	Dodatki	Zawartość Pb, g/l	Oczyszczanie elektrolitu	Rodzaj elektrolizera	Gęstość prądu, A/m^2
RSR	$H_2SiF_6 + HBF_4$	~500 ppm As, H_3BO_3	70–200	brak	prosty	100–200
USBM	H_2SiF_6	H_3PO_4, klej kostny	25–150	brak	prosty	150–250
Engitec	HBF_4	kleje	50–100	brak	anoda z kompozytu	320
ARSA	ARSA**	brak	?	brak	system kaskadowy	?
PLACID	HCl + NaCl	brak	25	cementacja	membrana rozdzielająca	1200

** – amoniakalny roztwór siarczanu(VI) amonu.

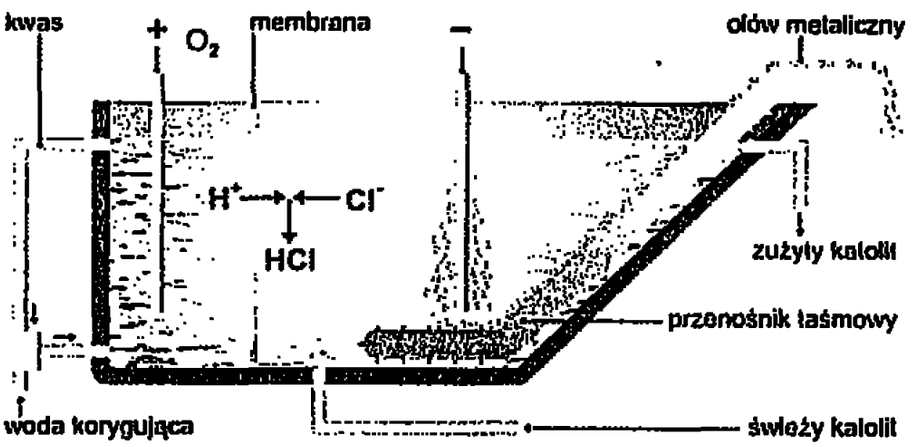
Proces Placid został opracowany przez hiszpańską firmę R&D Centre of Técnicas Reunidas. Prowadzone badania pilotowe nad tą technologia były finansowane przez Unię Europejską oraz międzynarodowe konsorcjum LEREFLEOS, w skład którego wchodzą uniwersytety oraz przedsiębiorstwa przetwarzające ołów z Hiszpanii, Portugalii i Wielkiej Brytanii.

Schemat ideowy procesu ilustruje rysunek 7.12.

Pasta ołowiowa jest ładowana do ługownika, gdzie zachodzą reakcje tworzenia się chlorku ołowiu. Otrzymany roztwór chlorku ołowiu jest następnie oczyszczany z innych domieszek przez cementację proszkiem ołowiowym. Oczyszczony katolit jest kierowany do elektrolizera, a wydzielony ołów (w postaci proszku) jest usuwany z wanny za pomocą przenośnika taśmowego. Proszek ten jest brykietowany, a następnie stapiany w piecu. Zużyty katolit dzielony jest na dwa strumienie. Większy strumień kierowany jest do ługowania pasty ołowiowej, natomiast pozostałość elektrolitu poddawana jest procesowi oczyszczania celem odzysku użytecznych pierwiastków. Najważniejszym urządzeniem w tym procesie jest elektrolizer, którego schemat jest pokazany na rysunku 7.13.



Rys. 7.12. Schemat procesu Placid [11]



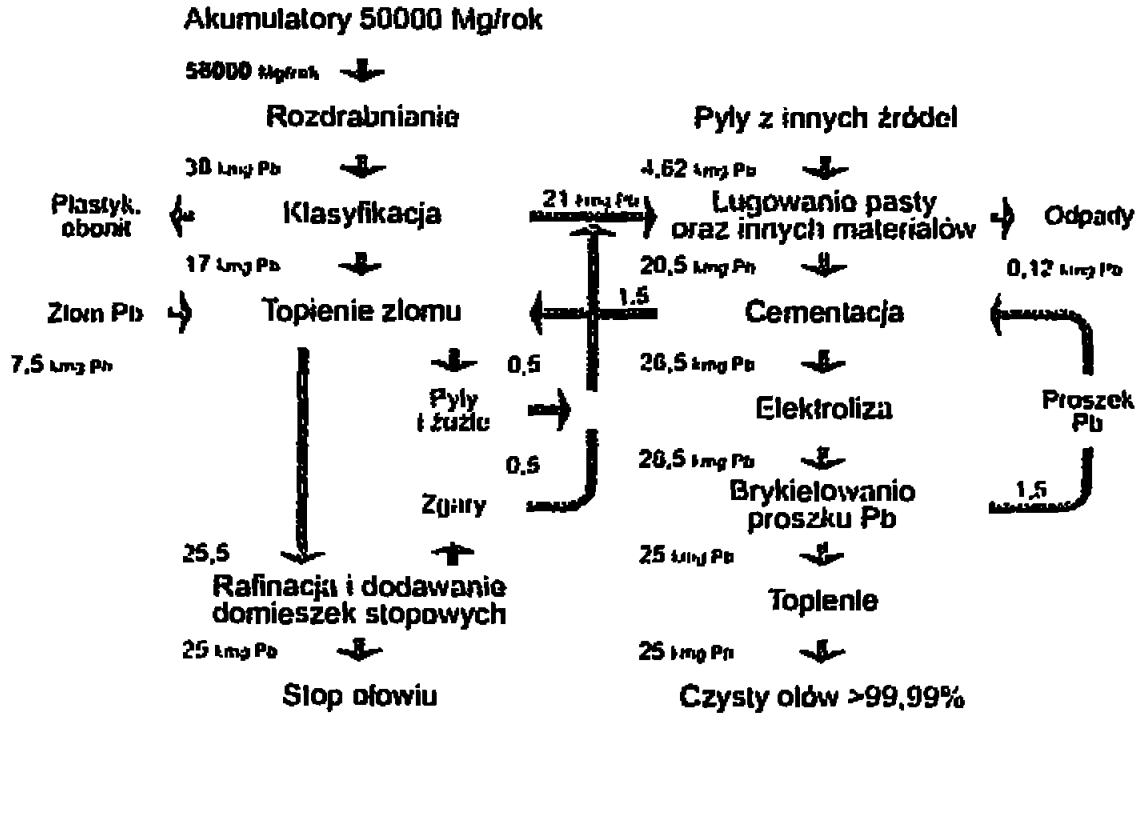
Rys. 7.13. Schemat wanny elektrolitycznej do otrzymywania ołowiu [11]

Anolit i katolit są oddzielone od siebie za pomocą membrany selektywnie przepuszczalnej dla jonów. Membrana jest przepuszczalna dla kationu wodoru H^+, który tworzy się na anodzie. W przestrzeni katodowej jon wodorowy łączy się z jonem chloru uwolnionego na katodzie na skutek redukcji jonu ołowiu pochodzącego z chlorku ołowiu.

Dzięki temu odtwarza się kwas solny, który jest na powrót zużywany w procesie ługowania pasty ołowiowej. Badania nad tym procesem zostały przeprowadzone w skali pilotowej, przy czym wydajność urządzenia wynosiła 400 kg Pb/dzień i była ona limitowana wielkością transformatora i prostownika. Elektrolizer był wyposażony w pięć dwustronnych katod o powierzchni 0,8 m^2 każda przy gęstości prądowej 1000 A/m^2. Podniesienie gęstości prądowej do 1200 A/m^2 było związane z usunięciem

jednej anody z elektrolizera. Przewiduje się, że wersja przemysłowa elektrolizera będzie posiadać co najmniej 20 katod, a jego produkcja może wynosić 730 Mg/rok. W pierwotnej formie przewidywano zastosowanie tej technologii do pasty oraz metalicznego ołowiu. Symulacja procesu w przypadku różnych wsadów pokazała, że optimum korzyści ekonomicznych osiąga się, gdy proces zastosuje się wyłącznie odnośnie do pasty ołowiowej, natomiast metaliczny ołów przetopi się bezpośrednio w piecu, co ilustruje schemat procesu na rysunku 7.14. To rozwiązanie ma następujące zalety:

- Temperatura pieca topielnego może być bardzo niska, niewiele przekraczająca temperaturę topienia ołowiu. Dzięki temu żywotność pieca ulegnie wydłużeniu, natomiast emisja par będzie wydatnie ograniczona.
- Pyły, żużle, zgary z pieca mogą być bezpośrednio zawracane do procesu ługowania.
- Czystość otrzymywanego ołowiu będzie przewyższać 99,99%. W przypadku wytopów pilotowych otrzymany ołów zawierał będzie następujące domieszki: < 5 ppm Ag, < 5 ppm As, < 1 ppm Bi, < 10 ppm Fe, < 10 ppm Cu, < 20 ppm Sb, < 2 ppm Sn, < 5 ppm Zn.
- Metoda eliminuje tworzenie się odpadów toksycznych, natomiast ilość odpadów do składowania zmniejsza się o 50%.



Rys. 7.14. Schemat procesu charakteryzującego się niskimi kosztami przerobu złomu akumulatorowego [11]

Głównym materiałem odpadowym jest gips, który zawiera niewielkie domieszki pochodzące z wyłożenia pieca. Zawartość ołowiu w gipsie jest mniejsza niż 1,5%, a testy ługowalności pokazują, że może on być składowany na składowiskach. Ilość części lotnych można pominąć, a jedynym czynnikiem lotnym wydzielającym się

w większych ilościach jest tlen; natomiast wymagane jest w tym procesie przedsięwzięcie środków ostrożności na wypadek emisji chloru. Temperatura procesu nie przekracza 80 °C i dlatego brak jest znaczącej emisji ołowiu do otoczenia. Pobrane próby powietrza w najbliższym otoczeniu pracujących urządzeń zostały przeanalizowane na zawartość ołowiu w kilku niezależnych laboratoriach i we wszystkich przypadkach stężenie ołowiu nie przekraczało $40 \cdot 10^{-6}$ g/m^3 powietrza. Obecnie obowiązująca norma stężenia ołowiu w powietrzu wynosi $150 \cdot 10^{-6}$ g/m^3 (Wielka Brytania) i jest z trudem osiągana w pobliżu pieców obrotowych.

W przypadku zastosowania technologii Placido emisja ołowiu w pobliżu pieca topielnego będzie znacznie niższa, ponieważ jego temperatura będzie o około 500 °C niższa aniżeli w krótkich piecach obrotowych (KPO). Innymi słowy przewiduje się, że zawartość ołowiu we krwi u pracowników zatrudnionych w takim zakładzie będzie znacznie niższa, niż się to obecnie spotyka u ludzi zatrudnionych w zakładach konwencjonalnych. Ocenia się, że czas zwrotu nakładów inwestycyjnych poniesionych na tę technologię będzie wynosił około 3,5 roku, co nie jest złym wynikiem.

7.8. Proces RSR

Proces ten może występować w kilku odmianach [12], a polega na przeprowadzeniu pasty ołowiowej w związki, które można rozpuścić w elektrolicie, będącym następnie źródłem ołowiu w procesie elektrolizy. W pierwszym etapie ługujemy pastę ołowiową za pomocą węglanu amonu lub węglanem jakiegoś metalu alkalicznego (Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3) celem otrzymania węglanu ołowiu:

$$PbSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = PbCO_3 + (NH_4)_2SO_4 \tag{7.31}$$

Nierozpuszczalny tlenek ołowiu PbO_2 można przeprowadzić w rozpuszczalny związek ołowiu na dwa sposoby. W pierwszej metodzie PbO_2 jest redukowane za pomocą SO_2,które przepuszcza się przez roztwór węglanu amonu lub węglanu metalu alkalicznego. Utworzony w ten sposób siarczan(IV) amonu reaguje z PbO_2, w wyniku czego tworzy się węglan ołowiu(II)-wodorotlenek ołowiu(II) (1/1):

$$(NH_4)_2CO_3 + SO_2 = (NH_4)_2SO_3 + CO_2 \tag{7.32}$$

$$PbO_2 + PbSO_4 + (NH_4)_2CO_3 + (NH_4)_2SO_3 + H_2O = \\ = PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 + 2(NH_4)_2SO_4 \tag{7.33}$$

Druga metoda polega na podgrzaniu pasty ołowiowej do temperatury 290 °C. Małe ilości substancji organicznej obecnej w paście redukuje PbO_2 do PbO, który może być ługowany.

Otrzymane związki ołowiu ($PbCO_3$ i $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, PbO) są ługowane za pomocą kwasu heksafluorokrzemowego H_2SiF_6 lub kwasu tetrafluoroborowego HBF_4. Elektrolit powinien zawierać 70–200 g/l ołowiu oraz minimum 50 g/l wolnego kwasu, a oprócz tego niewielkie ilości kwasu ortoborowego H_3BO_3, który zapobiega wydzielaniu się toksycznego fluorku wodoru (HF).

Aby zapobiec tworzeniu się PbO_2, do elektrolitu dodaje się niewielką ilość arsenu (około 500 ppm), który obniża nadnapięcie tlenu na anodzie. Anoda jest wykonana z grafitu, umieszczona jest na niej nieprzewodząca siatka bardzo ściśle przylegająca do grafitu, przy czym na anodzie odkłada się elektrolitycznie PbO_2, aż do uzyskania gładkiej powierzchni anody. Tak spreparowana anoda nie ulega korozji w procesie elektrolizy. W procesie pozostaje bardzo niewielka ilość nierozpuszczalnych związków ołowiu, które są przerabiane w piecu. Ołów katodowy zawiera powyżej 99,99% Pb i podlega jeszcze rafinacji przed zastosowaniem do produkcji nowych akumulatorów.

7.9. Proces opracowany przez Bureau of Mines

Proces ten jest podobny do procesu RSR z pewnymi modyfikacjami. Podczas ługowania $PbSO_4$ za pomocą kwasu heksafluorokrzemianowego H_2SiF_6, wprowadza się proszek ołowiowy, który redukuje PbO_2 w myśl reakcji:

$$PbO_2 + Pb = 2PbO \tag{7.34}$$

Tworzące się PbO rozpuszcza się bardzo łatwo w elektrolicie, ale problemem jest duża ilość proszku ołowiu potrzebna do tego procesu. W procesie używa się także pewnej ilości kwasu fosforowego(V) H_3PO_4 lub jego soli, które obniżają nadnapięcie tlenu na anodzie i w ten sposób zapobiegają tworzeniu się PbO_2. W procesie elektrolizy anody są wykonane z tytanu, na który naniesiono warstwę PbO_2, a katody wykonane są z czystego ołowiu. Do elektrolitu dodaje się białka (klej kostny) i siarczanu(VI) ligniny, jako substancji wyrównującej osad katodowy. Zawartość ołowiu w elektrolicie powinna wynosić około 150 g/l, przy czym nie może być niższa niż 40–50 g/l, ponieważ wówczas osad katodowy staje się mało spójny. Gęstość prądowa wynosi około 150–250 A/m^2, przy czym wydajność prądowa waha się w granicach 96%.

7.10. Proces Engitec

W procesie Engitec pasta ołowiowa jest ługowana za pomocą Na_2CO_3 lub NaOH, przy czym powstający siarczan(VI) sodu Na_2SO_4 jest produktem handlowym. Pasta ołowiowa (Pb, $PbCO_3$, PbO, $Pb(OH)_2$ i PbO_2) po usunięciu siarki jest ługowana za pomocą roztworu kwasu tetrafluoroborowego HBF_4. Węglan ołowiu $PbCO_3$, tlenek

ołowiu(II) PbO oraz wodorotlenek ołowiu(II) $Pb(OH)_2$ rozpuszczają się bardzo szybko, natomiast pozostają nierozpuszczone: tlenek ołowiu(IV) PbO_2 i ołów metaliczny. PbO_2 można rozpuścić po jego uprzedniej redukcji za pomocą proszku ołowiu lub w wyniku dodania nadtlenku wodoru:

$$PbO_2 + Pb + 4HBF_4 = 2Pb(BF_4)_2 + 2H_2O \quad (7.35)$$

$$PbO_2 + H_2O_2 + 2HBF_4 = Pb(BF_4)_2 + 2H_2O + O_2 \quad (7.36)$$

Szybkość ługowania jest funkcją stężenia kwasu, temperatury oraz ilości dodawanego nadtlenku wodoru. Stosowana wysoka gęstość prądu (320 A/m^2) oraz pozostałość nadtlenku wodoru przeciwdziałają powstawaniu PbO_2 na anodzie. Klej kostny jest dodawany do elektrolitu celem uzyskania gładkiego osadu anodowego.

Mimo że przedstawione procesy hydrometalurgicznego przerobu pasty ołowiowej posiadają szereg zalet ze względu na ochronę środowiska oraz koszty produkcji, to jednak żaden z nich nie został zastosowany w praktyce. Wszystkie te procesy związane są z koniecznością rozwiązania szeregu problemów, takich jak odsiarczanie pasty ołowiowej, zagospodarowanie produktu ubocznego, jakim jest siarczan sodu, potasu lub amonu, redukcja PbO_2 do PbO, powstawanie PbO_2 na anodzie przy potencjale niższym aniżeli ten, przy którym wydziela się tlen, mimo stosowania inhibitorów (P, As, Co) konstrukcji nierozpuszczalnej anody.

7.11. Kierunki rozwoju przemysłu wytwarzającego akumulatory

Od kilku lat obserwuje się tendencję wśród wytwórców akumulatorów do stosowania wyższej czystości ołowiu nawet do produkcji stopów na siatki utrzymujące aktywne pasty. Powodów takiego podejścia jest kilka:

- Możliwości analitycznego oznaczenia tak małych domieszek wywołują naturalną tendencję do określenia wpływu domieszek śladowych na pracę akumulatora.
- Konsumenci dążą do otrzymania produktu jak najlepszej jakości.
- Budowa samochodów charakteryzujących się małą emisją CO_2 (ZEV) wymaga użycia sprawniejszych akumulatorów i dlatego przemysł samochodowy domaga się od producentów takich akumulatorów

W konsekwencji należy się spodziewać:

- Obniżenia limitów oznaczanych domieszek oraz ograniczenia stężenia domieszek, które są obecnie nieoznaczane.
- Wspólnota Europejska finansowała projekt badawczy dotyczący określenia warunków mających na celu ograniczenie poziomu domieszek w ołowiu produkowanym z odzysku, przy czym celem tego projektu było:

- Określenie maksymalnego poziomu domieszek ołowiu przeznaczonego do produkcji PbO_2.
- Określenie wpływu poszczególnych domieszek na korozję stopu Pb-Ca-Sn używanego do wytwarzania siatek nośnych w akumulatorach oraz wpływu produktów korozji na pracę akumulatora (samorzutne rozładowanie się, wydzielanie gazu, pojemność prądowa). W tym celu powstało amerykańsko-europejskie konsorcjum ALABC (Advanced Lead Acid Battery Consortium), którego zadaniem jest opracowanie nowej odmiany akumulatora ołowiowego spełniającego wymagania w XXI wieku i odparcie konkurencji innych konstrukcji. W ostatnich latach konsorcjum ALABC przez swój program badawczy doprowadziło do poszerzenia naszej wiedzy o akumulatorach. Wiele z tych badań będzie użytecznych przy konstrukcji akumulatorów o przedłużonej żywotności przez zastosowanie bardziej wytrzymałych i odpornych na korozję stopów na siatkę nośną. Dzięki zmianom w konstrukcji akumulatorów możliwe jest ładowanie akumulatora przez kilka minut zamiast kilku godzin. Mimo widocznego postępu wciąż pozostało wiele do zrobienia. Tabela 7.10 pokazuje, które cele zostały już osiągnięte, a nad którymi trzeba jeszcze popracować.

Tabela 7.10

Postęp w opracowaniu wysokowydajnych akumulatorów [13]

Cel	Koszt zakupu, $/kWh	Ilość energii/ kg akumulatora	Czas ładowania	Ilość cykli
Cel	150	50 Wh/kg	50% – 5 minut 80% – 15 minut 100% – 4 h	500
1992	200	25 Wh/kg	100% – 8 h	75
1995	150	35 Wh/kg	50% – 5 minut 80% – 15 minut 100% – 4 h	500

Jak widać większość z postawionych celów została przez konsorcjum osiągnięta, ale w dalszym ciągu nierozwiązanym problemem jest ograniczenie stopnia degradacji pojemności elektrycznej akumulatora PCL (Premature Capacity Loss) podczas jego użytkowania.

7.12. Odzysk ołowiu z pyłów, szlamów i żużli w HM „Głogów"

Polskie koncentraty miedzi zawierają znaczne ilości ołowiu, który w procesach otrzymywania tego metalu kumuluje się w różnych produktach ubocznych:

- szlamach z odpylania mokrego gazów procesowych pieców szybowych,
- pyłach z odpylania gazów procesowych powstających podczas konwertorowania kamienia miedziowego,
- spiekach pyłów konwertorowych (zbrylone pyły konwertorowe),
- pyłach Pb-Zn powstałych podczas odpylania gazów procesowych z pieca elektrycznego,
- żużlu odpadowym z pieca KALDO powstającym podczas procesu otrzymywania srebra.

Wsad jest uzupełniany o zawroty (pyły zwrotne i szlamy) powstające na Wydziale Ołowiu HM „Głogów".

Ołów zawarty w przerabianych pyłach występuje przeważnie w postaci siarczanów(VI) ołowiu(II), siarczku ołowiu(II) oraz tlenku ołowiu(II). Ponadto, szlamy z mokrego odpylania gazów procesowych pieców szybowych zawierają węgiel organiczny. Materiały wsadowe uzupełniają dodatki technologiczne takie jak:

- soda kalcynowana (Na_2CO_3),
- złom żelazny,
- produkt ISO – powstaje podczas odsiarczania gazów procesowych z pieców szybowych.

Soda i żelazo służą do związania siarki i arsenu, upłynnienia żużla, natomiast produkt ISO do stabilizacji właściwości fizykochemicznych powstającego w procesie żużla.

Proces prowadzi się w piecu obrotowo-wahadłowym (piec Dörshla) w temperaturze około 1200 ^{o}C. Zasadniczo proces ten nie różni się od tego, który opisano przy okazji przerobu złomu akumulatorowego. Sumaryczne reakcje zachodzące w piecu można opisać równaniami:

$$PbSO_4 + Fe + 2C = Pb + FeS + 2CO_2 \quad (7.37)$$

$$PbSO_4 + Na_2CO_3 = PbCO_3 + Na_2SO_4 \quad (7.38)$$

$$Na_2CO_3 + 2PbS + Fe = Na_2S + FeS + 2PbO + CO \quad (7.39)$$

$$PbO + C = Pb + CO \quad (7.40)$$

Należy jednak pamiętać, że są to reakcje sumaryczne, natomiast rzeczywisty przebieg procesu wymaga bardzo precyzyjnych badań nad zmianą składu fazy gazowej oraz składów faz skondensowanych (ołowiu, żużla i szpejzy) w trakcie trwania procesu. Tabela 7.11 podaje skład produktów pieca obrotowo-wahadłowego, przy czym dotyczy wsadu bez udziału żużli z pieca KALDO. Żużle z pieca KALDO zawierają 0,3–0,4% Ag i dlatego są przerabiane osobno, ponieważ otrzymywany z niego ołów zawiera ponad 0,6% srebra.

Tabela 7.11

Przykładowy skład chemiczny ołowiu i żużla z procesu otrzymywania tego metalu [14]

Produkt	Średni skład chemiczny, % mas.									
	Pb	Ag*	Cu	As	Bi	Sb	Sn	Zn	S_{og}	SiO_2
Pb surowy	98,5–99,5	200–1000	0,1–0,6	0,1–3,0	do 0,08	do 0,6	do 0,6	–	–	–
Żużel	5,0–12,0	50–150	2,0–5,0	–	–	–	–	8,0–12,0	10,0–14,0	8,0–12,0

* stężenie Ag w ppm.

Otrzymany ołów surowy musi być poddany procesowi rafinacji, aby mógł zostać użyty do wytwarzania akumulatorów. Natomiast otrzymywane żużle zawierają jeszcze zbyt dużo ołowiu i cynku, aby mogły być bezpiecznie składowane.

7.13. Rafinacja ołowiu otrzymanego z surowców wtórnych

Użycie krótkich pieców obrotowych (KPO) zintensyfikowało produkcję ołowiu z surowców wtórnych, a w takich przypadkach niepożądane domieszki przechodzą w większym stopniu do metalu podstawowego. Dodatkowo ołów jest metalem, w którym rozpuszcza się bardzo dużo pierwiastków. Istnieje wiele procesów usuwania domieszek z ołowiu, przy czym wiele z nich było stosowanych już więcej niż 500 lat temu, a ich zasady pozostały niezmienne i polegają na:

- zastosowaniu czynnika działającego na domieszki w sposób selektywny;
- doprowadzeniu do powstania związku chemicznego lub międzymetalicznego pomiędzy domieszką i czynnikiem rafinującym;
- krystalizacji powstałego związku w obniżonej temperaturze;
- ściągnięciu stałego związku z powierzchni kąpieli.

Jeśli złom akumulatorowy jest przerobiony właściwie, to proces rafinacji otrzymanego ołowiu może się składać tylko z kilku etapów. Natomiast jeśli przerabiane materiały nie są złomem akumulatorowym, to wówczas rafinacja ołowiu zazwyczaj składa się ze znacznej liczby etapów.

Jest wiele specjalnych technik, które trzeba znać, aby otrzymać ołów dobrej jakości i usunąć domieszki do poziomu kilku ppm. Jest czasem zadziwiające, że dzięki zastosowaniu „antycznej" metalurgii można wyprodukować ołów, którego jakości (czystości) nie była w stanie do niedawna określić chemia analityczna.

Jednym ze sposobów rafinacji ołowiu jest jego elektrorafinacja, która jest jednak stosowana bardzo rzadko. Elektrolitem jest kwas tetrafluoroborowy HBF_4, a sam pro-

ces znalazł zastosowanie przy przerobie złomu akumulatorowego pochodzącego z tego okresu, gdy zawartość antymonu w ołowiu używanym do produkcji akumulatorów (siatek nośnych) wynosiła około 8%. Jest to szczególnie ważne wówczas, gdy przechodzi się obecnie na ołów zawierający znacznie mniejsze ilości antymonu lub całkowicie pozbawiony tej domieszki. Być może rafinacja elektrolityczna ołowiu nabierze nowego znaczenia, kiedy wytwórcy akumulatorów będą wymagać jeszcze czystszego ołowiu. Obecnie stosowane procesy rafinacji ogniowej pozwalają na otrzymywanie ołowiu wysokiej czystości. Dopuszczalne stężenia domieszek w poszczególnych gatunkach ołowiu zawiera tabela 7.12.

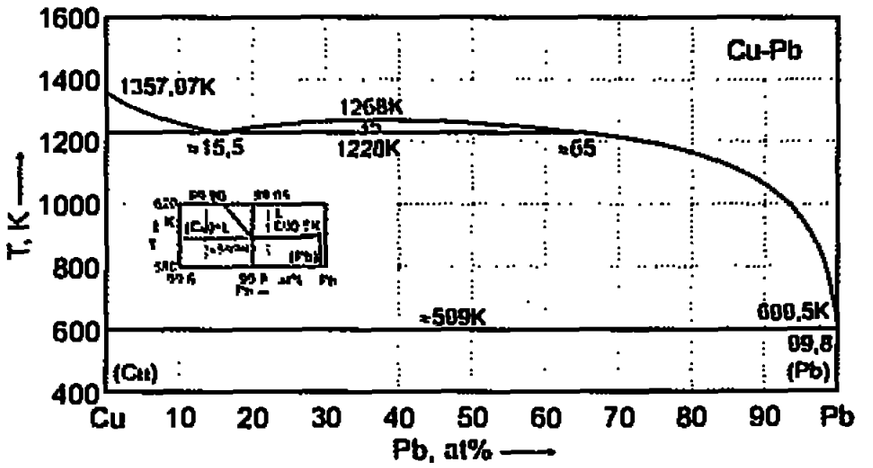
Tabela 7.12

Dopuszczalny poziom domieszek ołowiu w poszczególnych gatunkach tego metalu [4]

SKŁAD CHEMICZNY, %									
Pb ≥	Bi	Ag	Cu	Zn	Ni	Cd	Sb	Sn	As
99,99	0,0080	0,0015	0,0005	0,0002	0,0002	0,0002	0,0005	0,0005	0,0005
99,985	0,0150	0,0025	0,0005	0,0002	0,0002	0,0002	0,0005	0,0005	0,0005
99,97	0,030	0,0050	0,0030	0,0005	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
99,94	0,060	0,0080	0,0050	0,0005	0,0020	0,0020	0,0010	0,0010	0,0010

7.13.1. Usuwanie miedzi z ołowiu

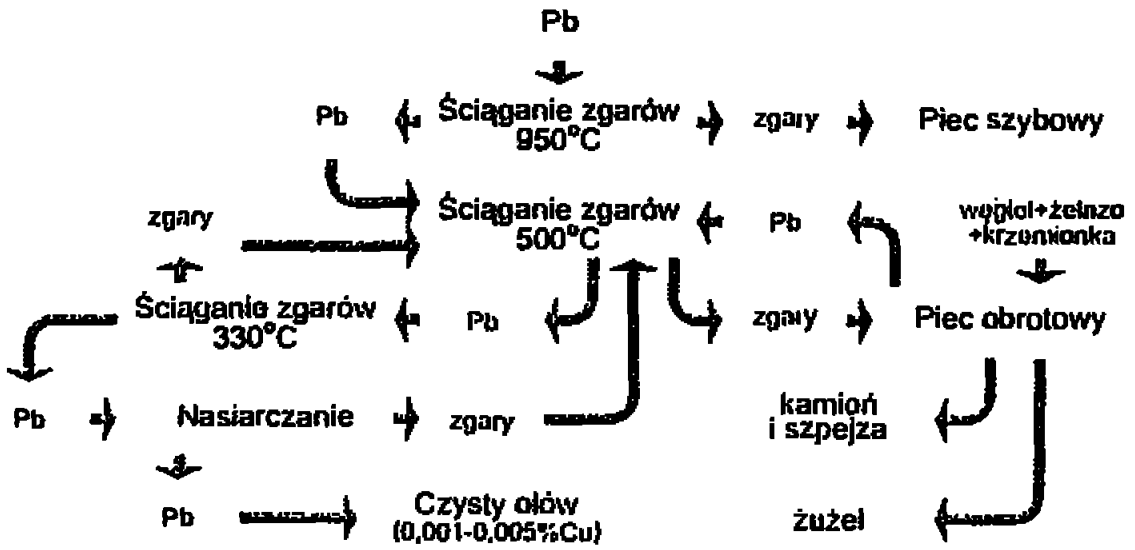
Zawartość miedzi w ołowiu otrzymanym z surowców pierwotnych może się wahać w szerokich granicach: od dziesiętnych części procenta do około 12%, ale większość ołowiu jest uwięziona mechanicznie w stopie Pb-Cu, ponieważ równowagowa zawartość miedzi w ołowiu jest bardzo mała, co ilustruje rysunek 7.15.



Rys. 7.15. Układ równowag Cu-Pb

W miarę obniżania temperatury poniżej temperatury linii likwidus zaczyna wydzielać się prawie czysta miedź w stanie stałym, a w składzie cieczy zaczyna dominować czysty ołów. W pobliżu temperatury krzepnięcia ołowiu (327 °C) faza ciekła jest już prawie czystym ołowiem. Ta właściwość jest wykorzystywana w procesie usuwania miedzi z ołowiu.

Rysunek 7.16 ilustruje schemat procesu usuwania miedzi z ołowiu, gdy zawartość miedzi w rafinowanym ołowiu jest duża. Jest oczywiste, że w przypadku rafinacji ołowiu z surowców wtórnych nie będzie zachodzić potrzeba stosowania pełnego procesu. Dla małych zawartości miedzi w ołowiu (< 0,1%) wystarczające będzie zastosowanie tylko nasiarczania.



Rys. 7.16. Schemat procesu usuwaniu miedzi z ołowiu surowego

Proces usuwania miedzi polega głównie na schładzaniu rafinowanego ołowiu, w wyniku czego wydziela się stała miedź. Graniczne stężenie miedzi w ołowiu można wyznaczyć z warunku równowagi reakcji:

$$[Cu_{(l)}]_{Pb} = Cu_{(s)} \tag{7.41}$$

Warunkiem równowagi dla reakcji (7.41) jest równość potencjałów chemicznych:

$$\mu^0_{Cu(l)} + RT \ln x_{[Cu]_{Pb}} + RT \ln \gamma^0_{[Cu]_{Pb}} = \mu^0_{Cu(s)} \tag{7.42}$$

Po przekształceniu zależności (7.42) otrzymamy wyrażenie na graniczne stężenie miedzi w ołowiu:

$$\ln[\%Cu]_{Pb} = -\frac{\Delta\mu^0_{Cu(s\to l)}}{RT} - \ln\gamma^0_{Cu} - \ln\frac{M_{Pb}}{100M_{Cu}} \tag{7.43}$$

gdzie:

$\Delta\mu^{0}_{Cu(s\to l)}$ – zmiana potencjału chemicznego topienia się miedzi,

γ^{0}_{Cu} – graniczna wartość współczynnika aktywności miedzi w ołowiu,

M_{Pb} – masa atomowa ołowiu,

M_{Cu} – masa atomowa miedzi.

Graniczną wartość współczynnika aktywności miedzi w stopie Pb-Cu możemy określić z zależności [15]:

$$\ln \gamma^{0}_{Cu} = -0,7956 + \frac{3332}{T} \tag{7.44}$$

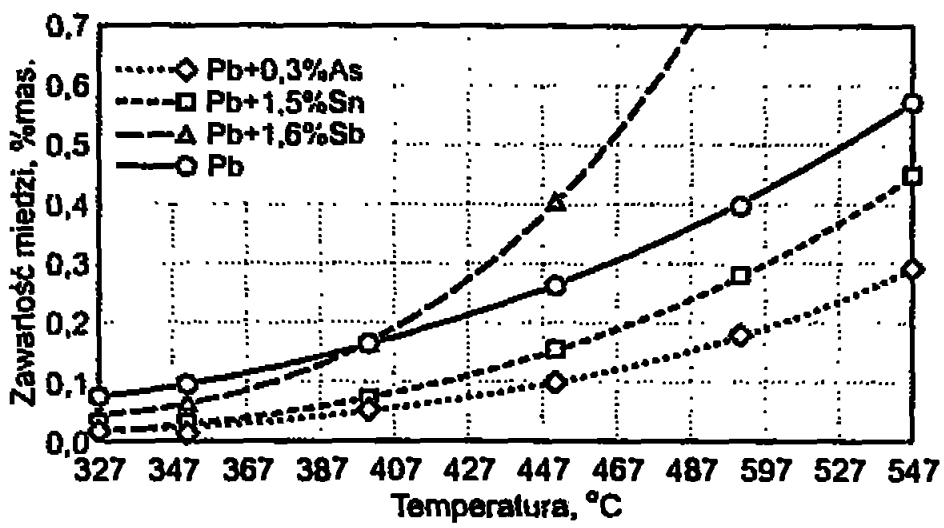
Wykorzystując równania (7.43), (7.44), możemy obliczyć zależność stężenia miedzi w ołowiu od temperatury. Rysunek 7.17 ilustruje otrzymane wyniki obliczeń w przypadku układu Cu-Pb (linia pogrubiona), przy czym identyczne obliczenia można przeprowadzić odnośnie do układów potrójnych (linie przerywane) Pb-Cu-Y (Y = As, Sn, Sb...) pod warunkiem, że znamy współczynniki aktywności miedzi dla tych układów:

$$\ln \gamma^{0}_{Cu(Pb\text{-}Cu\text{-}Y)} = \ln \gamma^{0}_{Cu(Pb\text{-}Cu)} + \varepsilon^{Y}_{Cu} \cdot x_Y \tag{7.45}$$

gdzie:

ε^{Y}_{Cu} – współczynnik oddziaływania składnika Y na współczynnik aktywności miedzi,

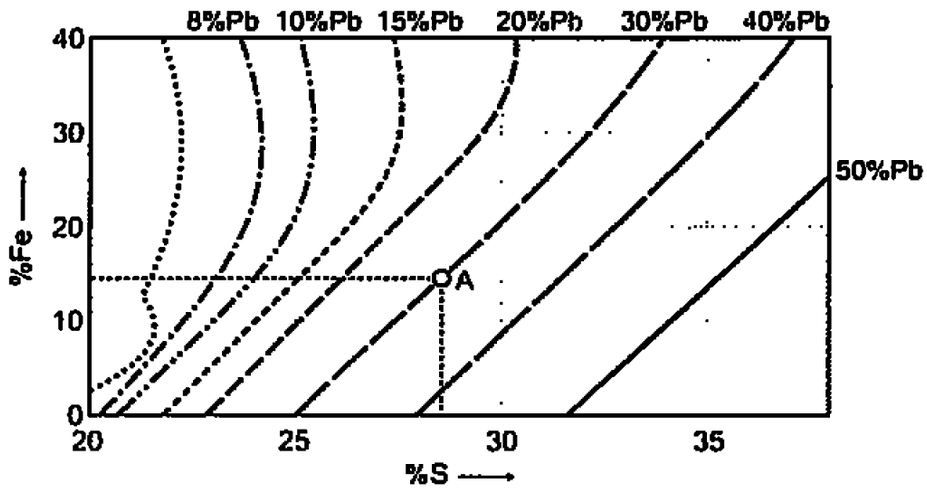
x_Y – stężenie składnika Y.



Rys. 7.17. Zależność równowagowego stężenia miedzi w ołowiu od temperatury stopów Pb-Cu, Pb-Cu-As, Pb-Cu-Sn i Pb-Cu-Sb

Ołów otrzymywany ze źródeł pierwotnych różni się tym od ołowiu z surowców wtórnych, że ten pierwszy jest zazwyczaj stopem wieloskładnikowym zawierającym także siarkę, arsen i antymon. Podczas schładzania takiego stopu może wydzielać się kamień Cu-Fe-S, szpejza Cu-Fe-As-Sb oraz tlenki, które tworzą żużel z dodaną krzemionką. W skrajnym przypadku mogą współistnieć cztery fazy: ołów, kamień, szpejza i żużel.

Wszystkie zanieczyszczenia ołowiu będą obecne we wszystkich tych fazach, przy czym niektóre z nich mogą przeważać w jednej z tych faz. I tak miedź będzie przeważać w kamieniu, nikiel w szpejzie, srebro w ołowiu i kamieniu, złoto w ołowiu i szpejzie, kobalt i żelazo w żużlu i szpejzie. Kamień, szpejza i żużel będą tworzyć zgary, które zawierają do 60% ołowiu. Większość tego ołowiu będzie uwięziona w przestrzeniach pomiędzy dendrytami zgarów. Jest oczywiste, że zgary te muszą być przetopione, aby odzyskać ołów. W przypadku kamienia niezawierającego metali alkalicznych lub wapnia, rozpuszczalność ołowiu jest znaczna i można ją w przybliżeniu określić z wykresu 7.18.



Rys. 7.18. Rozpuszczalność ołowiu w kamieniu Cu-Fe-S [16]

Konstrukcja tego wykresu wynika z rozpuszczalności ołowiu w kamieniu Cu_2S-FeS-PbS, przy czym jego współrzędne są opisane następująco:

$$(\%Fe)_{CuFeS} = \frac{(\%Fe)_{rzecz.} \cdot 100}{(\%Fe + \%Cu + \%S)_{rzecz.}} \tag{7.46}$$

$$(\%S)_{CuFeS} = \frac{(\%S)_{rzecz.} \cdot 100}{(\%Fe + \%Cu + \%S)_{rzecz.}} \tag{7.47}$$

gdzie: $(\%Fe)_{CuFeS}$, $(\%S)_{CuFeS}$, $(\%Cu)_{CuFeS}$ – jest składem kamienia Cu-Fe-S, który powstałby z żelaza, siarki i miedzi zawartej w kamieniu rzeczywistym (bez uwzględnienia miedzi), przy czym $(\%Fe)_{CuFeS} + (\%Cu)_{CuFeS} + (\%S)_{CuFeS} = 100$.

Linie na wykresie 7.18 odpowiadają stanowi nasycenia kamienia przez ołów i są określone zależnością:

$$(\%Pb)_{oczekiwane} = \frac{(\%Pb)_{rzecz.} \cdot 100}{(\%Fe + \%Cu + \%S + \%Pb)_{rzecz.}} \qquad (7.48)$$

Po odczytaniu z wykresu 7.18 oczekiwanego stężenia ołowiu w kamieniu $(\%Pb)_{oczekiwane}$ możemy określić rzeczywiste stężenie ołowiu:

$$(\%Pb)_{rzecz.} = \frac{(\%Pb)_{oczekiwane} \cdot (\%Fe + \%Cu + \%S)_{rzecz.}}{100 - (\%Pb)_{oczekiwane}} \qquad (7.49)$$

Kamień zawiera 10% Fe, 40% Cu, 20% S – należy określić zawartość rozpuszczonego ołowiu:

$$(\%Fe)_{CuFeS} = \frac{10 \cdot 100}{10 + 40 + 20} = 14,28$$

$$(\%S)_{CuFeS} = \frac{20 \cdot 100}{10 + 40 + 20} = 28,57$$

Z wykresu 7.18 odczytujemy (punkt A), że oczekiwana zawartość ołowiu wynosi 31%. Podstawiając obliczoną wartość do zależności (7.45), wyliczamy rzeczywistą zawartość ołowiu w kamieniu.

$$(\%Pb)_{rzecz.} = \frac{31 \cdot 70}{100 - 31} = 31,4 \pm 2$$

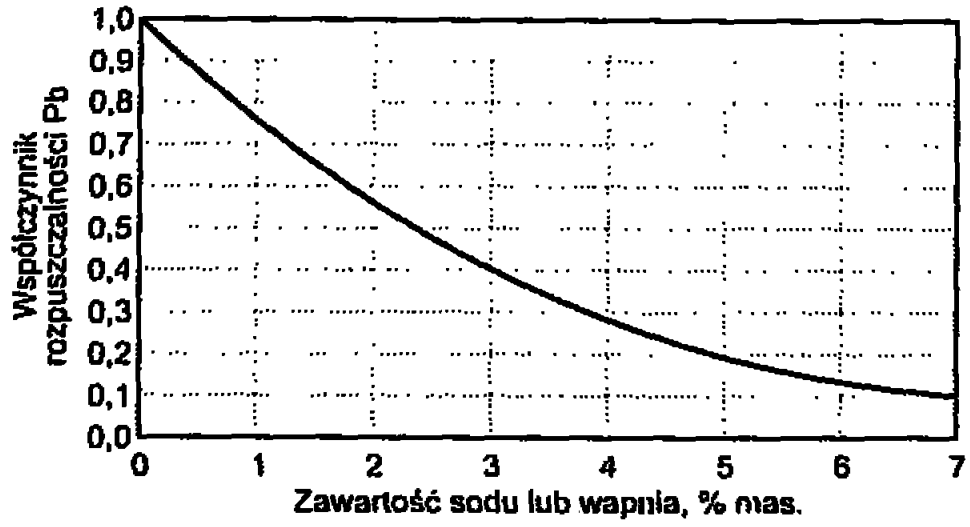
Łatwo zauważyć, że $(\%Cu + \%Fe + \%S + \%Pb)_{rzecz.} = 101,4$, co mieści się w granicach błędu określonego na ±2% [16].

Dodatek metali alkalicznych lub ziem alkalicznych obniża zawartość ołowiu w kamieniu, co ilustruje rysunek 7.19.

Przypuśćmy, że do naszego kamienia (10% Fe, 40% Cu, 20% S) dodamy tyle sody (Na_2CO_3), aby po zajściu reakcji, stężenie sodu w kamieniu wyniosło 4%. W wyniku obecności sodu w kamieniu nastąpi obniżenie stężenia ołowiu. Z wykresu (7.19) odczytujemy współczynnik obniżenia zawartości ołowiu w kamieniu dla założonego stę-

żenia sodu (4%), który wynosi 0,277. Stąd przewidywane stężenia ołowiu po wprowadzeniu sodu wyniesie:

$$0,277 \cdot 31\% = 8,6 \pm 2\%$$



Rys. 7.19. Wpływ dodatku sodu lub wapnia na rozpuszczalność ołowiu w kamieniu [16]

7.13.2. Usuwanie miedzi z ołowiu za pomocą siarki

Aby usunąć miedź z ołowiu, używa się siarki, którą wdmuchuje się do rafinowanego ołowiu.

Siarka reaguje z ołowiem oraz miedzią, tworząc odpowiednie siarczki, które w temperaturze procesu (330–340 °C) są w stanie stałym:

$$Pb + [S]_{Pb} = PbS \tag{7.50}$$

$$2[Cu]_{Pb} + [S]_{Pb} = Cu_2S \tag{7.51}$$

Równania (7.50), (7.51) uwzględniają to, że wdmuchiwana siarka do ołowiu rozpuszcza się najpierw w kąpieli, a następnie reaguje z ołowiem i miedzią. Aktywność siarki w ołowiu można określić ze stałej równowagi reakcji (7.51):

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_{PbS}}{a_{Pb} a_S} = RT \ln a_S \tag{7.52}$$

W temperaturze 330 °C aktywność siarki w ołowiu określona z równania (7.52) wynosi około 10^{-8}. Należy jednak pamiętać, że stężenie siarki w ołowiu będzie określone wyłącznie w przypadku równowagi układu $[S]_{Pb}$ – PbS w danej temperaturze.

Stała równowagi dla reakcji (7.51) w temperaturze 335 °C wynosi $K = 1{,}56 \cdot 10^9$, co umożliwia obliczenie przybliżonych wartości aktywności miedzi w rafinowanym ołowiu:

$$K = \frac{1}{a_{Cu}^2 a_S} = 1{,}56 \cdot 10^9 \rightarrow a_{Cu} = 0{,}253 \tag{7.53}$$

Aby obliczyć stężenie miedzi w ołowiu, powinniśmy znać graniczną wartość współczynnika aktywności miedzi:

$$\ln \gamma^0_{Cu(Pb\text{-}Cu\text{-}S)} = \ln \gamma^0_{Cu(Pb\text{-}Cu)} + \varepsilon^S_{Cu} x_S \tag{7.54}$$

Niestety nie znamy wartości drugiego członu równania (7.54), dlatego musimy założyć, że jest on mały w porównaniu z wartością członu pierwszego, który dany jest równaniem (7.44).

Przy tych założeniach oszacowane graniczne stężenie miedzi w ołowiu wynosi:

$$x_{Cu} = 2{,}33 \cdot 10^{-3} \rightarrow \%\,Cu = 0{,}07\% \tag{7.55}$$

W rzeczywistości równowagowa wartość stężenia miedzi w ołowiu rafinowanym ołowiu za pomocą siarki wynosi 0,05%, co świadczy, że użyta w obliczeniach wartość aktywności siarki jest obciążona znacznym błędem. Ponadto współczynnik oddziaływania siarki na współczynnik aktywności miedzi ε^S_{Cu} może przybiera duże wartości.

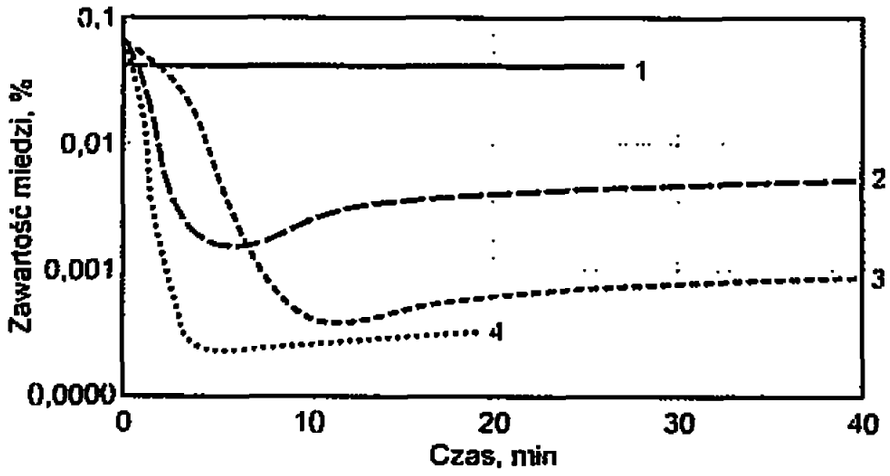
Szybkość reakcji (7.51) jest znacznie większa aniżeli szybkość reakcji (7.50), w wyniku tego zawartość miedzi w ołowiu przyjmuje wartości niższe aniżeli 0,05%, co ilustruje rysunek 7.20.

Po pewnym czasie obserwuje się wzrost stężenia miedzi w ołowiu na skutek dążenia układu do stanu równowagi. Wobec powyższego należy możliwie szybko usunąć zgary z powierzchni ołowiu, co pozwoli na zredukowanie stężenia miedzi nawet do poziomu rzędu 0,001%.

Krzywa 1 (rys. 7.20) obrazuje zmianę zawartości miedzi w ołowiu bez srebra od czasu, przy czym użyto 0,1% S w stosunku do masy ołowiu. Krzywa 4 dotyczy usuwania miedzi z ołowiu w tych samych warunkach, przy czym stężenie srebra wynosi 0,04%. Zmniejszenie ilości siarki do 0,05% powoduje mniejsze obniżenie zawartości miedzi (krzywa 2). Natomiast krzywa 3 odzwierciedla sytuację, w której do ołowiu niezawierającego srebra dodamy 0,1% S w dziesięciu jednakowych porcjach, co jedną minutę, przy czym przed dodaniem kolejnej porcji ściągamy powstałe zgary.

Jak wynika z rysunku 7.20, przy umiejętnym prowadzeniu procesu możliwe jest osiągnięcie około 100-krotnego obniżenia zawartości miedzi w ołowiu w stosunku do stężenia równowagowego. Obecność srebra lub cyny w ołowiu ułatwia proces usuwania miedzi z ołowiu, co związane jest z oddziaływaniem tych pierwiastków na współczynnik aktywności miedzi:

$$\ln \gamma^0_{Cu(Pb\text{-}Cu\text{-}Ag\text{-}S)} = \ln \gamma^0_{Cu(Pb\text{-}Cu)} + \varepsilon^{Cu}_S x_S + \varepsilon^{Cu}_{Ag} x_{Ag} \tag{7.56}$$



Rys. 7.20. Zależność stężenia miedzi od czasu w temperaturze 330 °C [16].
Krzywa 1 – brak srebra w ołowiu, zużycie siarki 0,1%;
Krzywa 2 – 0,04% srebra w ołowiu, zużycie siarki 0,05%;
Krzywa 3 – brak srebra w ołowiu zużycie siarki 0,1% w 10 porcjach;
Krzywa 4 – zawartość srebra w ołowiu 0,04%, zużycie siarki 0,1%

7.13.3. Usuwanie z ołowiu As, Sb, Sn (zmiękczanie ołowiu) – proces Harrisa

Usuwanie pierwiastków (As, Sb, Sn, Te) odpowiedzialnych za utwardzenie ołowiu nosi nazwę zmiękczania ołowiu. Proces oparty jest na utlenianiu tych domieszek, co jest możliwe dzięki temu, że energia swobodna tworzenia tlenków As, Sb i Sn jest bardziej ujemna aniżeli energia swobodna tworzenia tlenku ołowiu (rys. 7.21).

Wdmuchiwanie powietrza do kąpieli sprawi, że będą się utleniać w kolejności Sn, Sb, As oraz w mniejszym stopniu Pb. Jeśli przerwiemy proces w odpowiedniej chwili, to ściągnięte zgary będą zawierać głównie SnO_2 i mogą być wykorzystane jako surowiec do odzysku cyny. W niskich temperaturach stosuje się proces Harrisa, przy czym tworzone tlenki upłynnia się, dodając KOH. Zazwyczaj proces usuwania antymonu jest przerywany, gdy jego zawartość w ołowiu spadnie do 0,03%. Dalsze usuwanie antymonu odbywa się po uprzednim usunięciu cynku i srebra. Reakcja odpowiedzialna za usuwanie antymonu z ołowiu wyrażona jest równaniem:

$$[Sb]_{Pb} + 3/4O_2 = (SbO_{1,5})_{żużel} \tag{7.57}$$

Współczynnik podziału antymonu pomiędzy żużlem a ołowiem wyraża zależność:

$$L_{Sb}^{żużel/Pb} = \frac{(\%Sb)_{żużel}}{[\%Sb]_{Pb}} = \frac{K \cdot (n)_{żużel} \cdot \gamma_{Sb} \cdot P_{O_2}^{3/4}}{[n]_{Pb} \cdot \gamma_{SbO_{1,5}}} \tag{7.58}$$

gdzie:

K – stała równowagi reakcji (7,57),

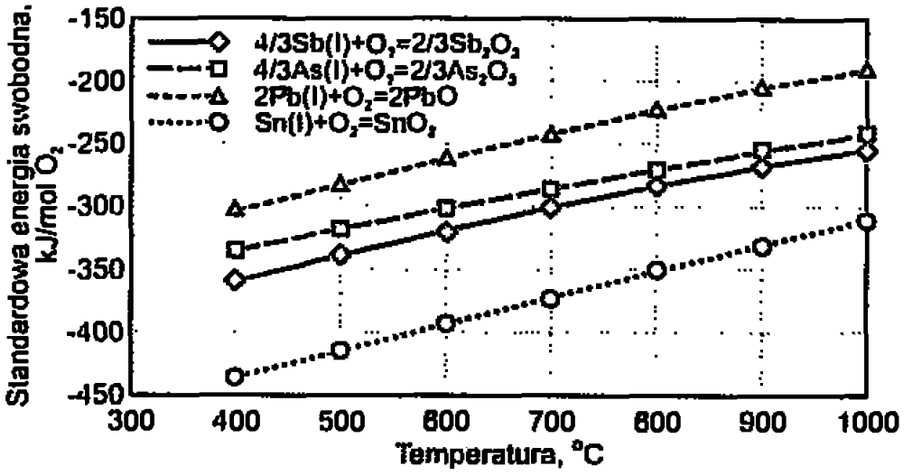
$(n)_{żużel}$ – liczba moli w 100 g żużla,

$[n]_{Pb}$ – liczba moli w 100 g rafinowanego ołowiu,

γ_{Sb} – współczynnik aktywności antymonu w rafinowanym ołowiu,

$\gamma_{SbO_{1,5}}$ – współczynnik aktywności tlenku antymonu w żużlu,

P_{O_2} – równowagowe ciśnienie tlenu nad układem rafinowany ołów–żużel.



Rys. 7.21. Zależność zmiany energii swobodnej tworzenia się tlenków Pb, As, Sb i Sn od temperatury

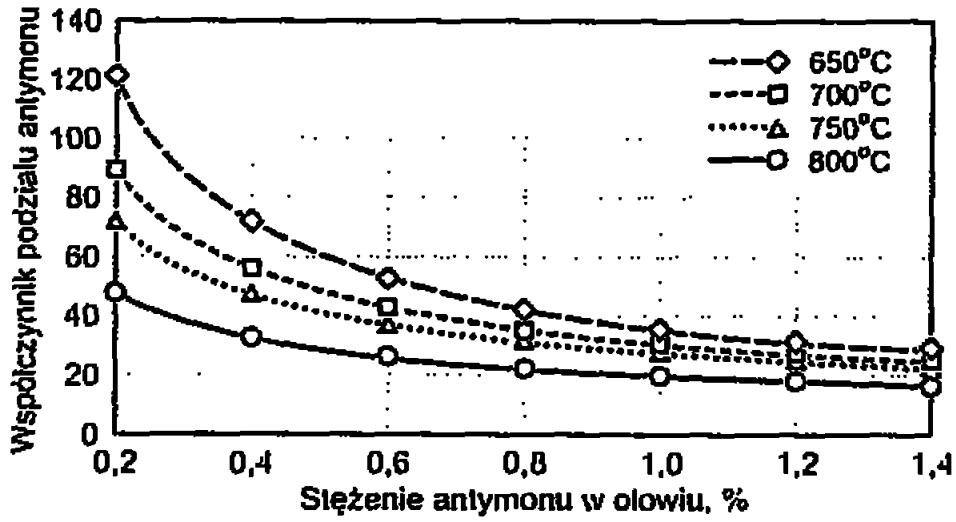
Rysunek 7.22 ilustruje zależność zmiany współczynnika podziału antymonu od jego zawartości w rafinowanym ołowiu i temperatury. Współczynnik podziału antymonu zmienia się wraz ze wzrostem stężenia tego metalu w ołowiu, ponieważ wartość γ_{Sb} nie jest stała nawet przy dużym rozcieńczeniu.

Współczynnik podziału antymonu $L_{Sb}^{żużel/Pb}$ osiąga wartości znacznie większe od jedności, co sprawia, że antymon może być usunięty nawet przy małej masie żużla.

W praktyce przemysłowej w ten sposób usuwa się antymon do poziomu 0,03%, a ostatecznie usuwania antymonu dokonuje się po uprzednim usunięciu srebra i cynku.

Jeśli ołów zawiera tellur, a jego stężenie jest większe od 0,01%, to jest on usuwany przed arsenem i cyną. Tellur reaguje z wodorotlenkiem sodu (sodą kaustyczną) w obecności tlenu zgodnie z reakcją:

$$[Te]_{Pb} + 2NaOH + [O]_{Pb} = Na_2TeO_2 + H_2O \qquad (7.59)$$



Rys. 7.22. Zmiany współczynnika podziału antymonu od jego zawartości w rafinowanym ołowiu i temperatury. Dane do obliczeń zaczerpnięto z pracy [17]

Oprócz telluru utleniają się także arsen, antymon i cyna, tworząc arsenian(V) sodu Na_3AsO_4. Antymonian(V) sodu Na_3SbO_4, cynian(iV) sodu (Na_2SnO_3), które w małych ilościach zanieczyszczają żużel tellurowy.

$$As + 3NaOH + 2{,}5[O]_{Pb} = Na_3AsO_4 + 1{,}5H_2O \qquad (7.60)$$

$$Sb + 3NaOH + 2{,}5[O]_{Pb} = Na_3SbO_4 + 1{,}5H_2O \qquad (7.61)$$

$$Sn + 2NaOH + 2[O]_{Pb} = Na_2SnO_3 + H_2O \qquad (7.62)$$

Reakcje (7.60), (7.61), (7.62) dominują, gdy tellur zostanie usunięty do bardzo niskiego poziomu.

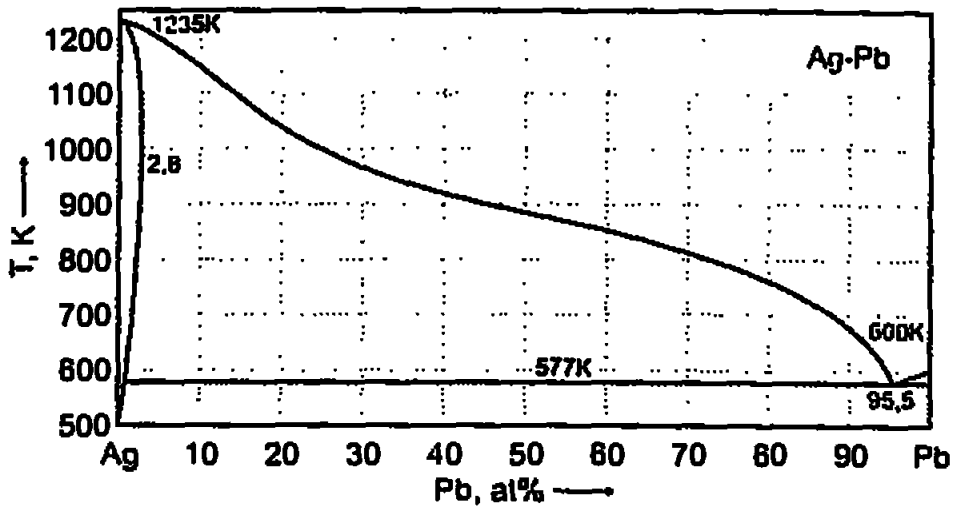
Zastosowanie silnego utleniacza jakim jest azotan(V) sodu ($NaNO_3$) zamiast powietrza przyspieszy zachodzenie powyższych reakcji.

7.13.4. Usuwanie srebra z ołowiu – proces Parkesa

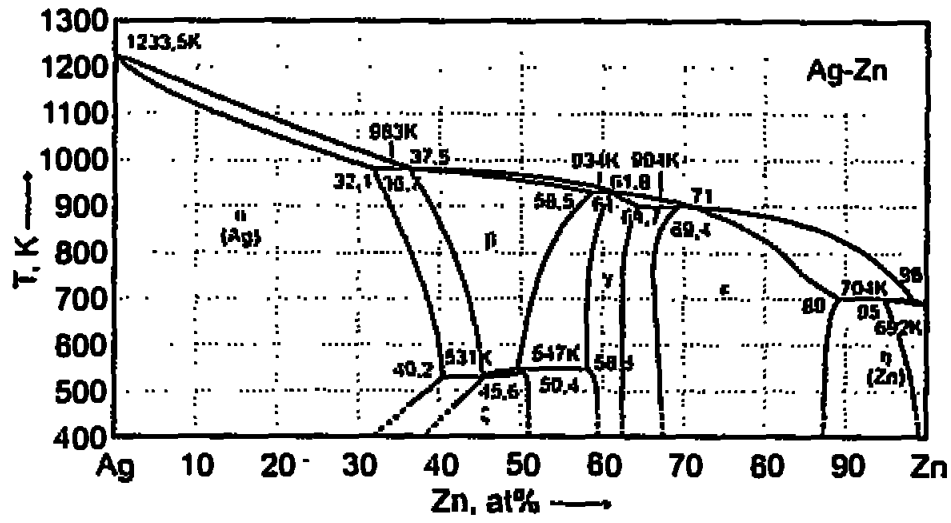
Srebro rozpuszczone w ołowiu możemy usunąć na dwa sposoby. Pierwszy sposób oparty jest na właściwościach układu równowag Ag-Pb (rys. 7.23).

Układ ten charakteryzuje się małą rozpuszczalnością ołowiu w stałym srebrze. Wobec tego schłodzenie ołowiu zawierającego powyżej 2,4% mas. Ag spowoduje utworzenie się zgarów srebra, które będą zawierać ołów zamknięty pomiędzy dendrytami srebra.

Przy niższych zawartościach srebra (poniżej 2,4%) stosujemy proces Parkesa, który z kolei wykorzystuje właściwości układu równowag Ag-Zn (rys. 7.24).



Rys. 7.23. Układ równowag Ag-Pb



Rys. 7.24. Układ równowag Ag-Zn [18]

Do ołowiu o temperaturze 700–800 °C dodajemy pyłu cynkowego (szybsze rozpuszczanie) przy równoczesnym mieszaniu kąpieli. Po ujednorodnieniu roztworu schładzamy go powoli do temperatury około 330 °C. Powstające związki międzymetaliczne Ag_pZn_q tworzą zgary (o mniejszej gęstości niż ołów), które usuwamy z powierzchni rafinowanego ołowiu.

7.13.5. Usuwanie cynku z ołowiu

Po usunięciu srebra w ołowiu pozostaje około 0,6% mas. cynku. Cynk może być usunięty przez przepuszczanie chloru lub powietrza przez metal. Chlorowanie jest procesem od dawna znanym, ale powstający w tym procesie chlorek cynku ($ZnCl_2$) nie

znajduje nabywców. Utlenianie cynku też nie jest najlepszym rozwiązaniem, bo powstałe zgary są mieszaniną tlenku cynku, tlenku ołowiu oraz ołowiu metalicznego zamkniętego w wolnych przestrzeniach utworzonych zgarów. Odzyskanie ołowiu z tych zgarów jest możliwe, ale wymaga poniesienia dodatkowych kosztów.

Usuwanie cynku może być prowadzone w ten sam sposób jak „zmiękczanie" ołowiu:

$$[Zn]_{Pb} + 2NaOH + [O]_{Pb} = Na_2ZnO_2 + H_2O \tag{7.63}$$

Utworzoną zawiesinę cynkanu(II) sodu można oddzielić od pozostałego NaOH przez ługowanie za pomocą wody. Niemniej metoda ta została wyparta przez odcynkowanie ołowiu w próżni. Proces odcynkowania ołowiu w próżni pozwala usunąć do 95% cynku obecnego w ołowiu. Ponieważ kondensacja par cynku zachodzi na powierzchni położonej blisko powierzchni parowania, to proces jest bardzo szybki. W takim przypadku, szybkość parowania cynku i ołowiu jest determinowana przez transport cynku w fazie ciekłej i wyraża się zależnością [16]:

$$\frac{N_{Zn}}{N_{Pb}} = \frac{\gamma^0_{Zn} \cdot x_{Zn} \cdot P^0_{Zn}}{P^0_{Pb}} \sqrt{\frac{M_{Pb}}{M_{Zn}}} \tag{7.64}$$

gdzie:

N_{Zn}, N_{Pb} – strumienie par cynku i ołowiu, mol·cm^{-2}·s^{-1},

γ^0_{Zn} – graniczna wartość współczynnika aktywności cynku w ołowiu,

P^0_{Zn}, P^0_{Pb} – ciśnienie cynku i ołowiu nad czystym cynkiem i czystym ołowiem,

x_{Zn} – ułamek molowy cynku.

Mechanizm procesu usuwania cynku z ołowiu można podzielić na cztery etapy:

- Etap I: Polega na transporcie atomów cynku z wnętrza metalu do jego warstwy powierzchniowej.
- Etap II: Przejście atomów cynku z warstwy powierzchniowej ołowiu do warstwy gazu przyległej do powierzchni metalu.
- Etap III: Transport atomów cynku przez fazę gazową do powierzchni, na której następuje kondensacja.
- Etap IV: Kondensacja cynku z fazy gazowej na powierzchnię fazy stałej lub ciekłej.

Szybkość zachodzenia najwolniejszego etapu będzie decydować o kinetyce całego procesu usuwania cynku z rafinowanego metalu.

7.13.6. Usuwanie z ołowiu bizmutu – proces Krolla–Bettertona

Bizmut jest metalem, który wykazuje mniejsze powinowactwo do tlenu, siarki i chlorowców aniżeli ołów, dlatego nie można usunąć tej domieszki w wyniku działania tymi substancjami na rafinowany ołów. Powszechną praktyką stosowaną do usuwania

bizmutu oraz antymonu jest dodawanie do rafinowanego ołowiu wapnia i magnezu, w wyniku czego tworzą się związki międzymetaliczne, których temperatura topienia jest wyższa od temperatury procesu rafinacji:

$$[Ca]_{Pb} + 2[Mg]_{Pb} + 2[Bi]_{Pb} = CaMg_2Bi_{2(s)} \qquad (7.65)$$

Związki (zgary) te wypływają na powierzchnię ołowiu, skąd są usuwane. Praktyka przemysłowa wymaga odpowiedzi na pytanie, ile należy zużyć wapnia i magnezu ponad to, co wynika ze stechiometrii reakcji (7.65). W temperaturze topienia ołowiu (327 °C) graniczne stężenia Ca, Mg i Bi można obliczyć z równania [17]:

$$\log\left([\%Ca]_{Pb} \cdot [\%Mg]^2 \cdot [\%Bi]^2\right) = -7{,}10 \qquad (7.66)$$

Równanie (7.66) nie uwzględnia oddziaływania innych domieszek na rozpuszczalność tych trzech pierwiastków. Uwzględniając równania (7.65) i (7.66), możemy określić ilość potrzebnego wapnia i magnezu celem usunięcia bizmutu do żądanego poziomu (np. 0,006%). Przy okazji usuwania bizmutu z ołowiu jest usuwany także antymon:

$$[Ca]_{Pb} + 2[Mg]_{Pb} + 2[Sb]_{Pb} = CaMg_2Sb_{2(s)} \qquad (7.67)$$

7.13.7. Końcowy etap rafinacji ołowiu

Końcowym etapem procesu rafinacji ołowiu jest usunięcie wszystkich domieszek wykazujących większe powinowactwo do tlenu niż ołów do zawartości śladowych. Wykorzystuje się w tym celu zmodyfikowaną metodę Harrisa. Proces polega na wprowadzeniu mieszaniny wodorotlenku sodu (NaOH) z czynnikiem silnie utleniającym jakim jest azotan(V) sodu ($NaNO_3$) do rafinowanego ołowiu w temperaturze 450–500 °C przy intensywnym mieszaniu kąpieli. Możemy oczywiście użyć tylko azotanu sodu lub sody kaustycznej z powietrzem. Stosując tę metodę, można obniżyć zawartość cynku i antymonu do poziomu 1 ppm.

Literatura

[1] Habaschi F.: *Handbook of Extractive Metallurgy*, volume III, Wiley-VCH, 1997, 581–639

[2] Passerone A., Sangiorgi R., Caracciolo G.: *The surface tension of liquid lead*, J. Chem. Thermodynamics, 15, 1983, 971–983

[3] Gąsior W., Moser Z., Pstruś J., Kucharski M.: *Viscosity of the lead-tin liquid alloys*, Arch. Metall., 46, 2001, 23–32

[4] Lamm K.F.: *Secondary Lead*, ERZMETALL 51(6), 1998, 438–455

[5] Chavez F.. Morales R.D., Romero A., Guerrero A.: *Optimizing rotary furnace smelting of battery residue*, Third Internationai Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Quencau and R.D. Peterson. The Mincrals. Metals & Materials Society, 1995, 337–347
[6] Suttie A.B.: *Lead recycling via rotary furnaces*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson. The Minerals. Metals & Materials Society, 1995, 329–336
[7] Hedlund L., Johansson L.: *Recent Developments in the Boliden Lead Kaldo Plant*, Int. Lead Conf., Nice, May 29–31, 1990, 373–382
[8] Sckiguchi T., Azuma S.: *Slag fuming at the Hachinohe Smelter, Zinc and Lead Processing*, Ed. J.E. Dutirizac, J.A. Gonzalez, G.L. Bolton, P. Hancock, The Metallurgical Society of CIM, 1998, 299–311
[9] Arai K., Kato M., Imai M., Izaki T.: *Recovery of Lead from Battery Sludge by Hydrometallurgical Treatments*, Trans., JIM 27(1986), 870–880
[10] Olper M.. Morocutti S.: CX-EWS: *A new process for the electrochemical treatment of the spent lead acid batteries by obtaining electrolytic lead and elemental sulphur*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson. The Minerals. Metals & Materials Society, 1995, 291–309
[11] Diaz G., Andrews D.: *Placid-A Clean Process for Recycling Lead from Batteries*, JOM, January 1996, 29–31
[12] Prengaman R.D.: *Recovering Lead from Batteries*, JOM, January (1995), 31–33
[13] Prengaman R.D.: *Recent Advances in Batteries from ALABC Programs*, JOM, January 2001, 36–37
[14] *Monografia KGHM Polska Miedź S.A.*, Lubin 2007
[15] Esdaile J.D.. McAdam J.C.H.: *Thermodynamic Properties and Phase Diagram of the Copper-Lead Binary Alloy System*, Proc. Aust. Inst. Min. Met. No. 239, 1971, 71–79
[16] Davey T.R.A.: *The Physical Chemistry of Lead Refining. Short Course in conjunction with the 37th Annual Conference CIM*, Calgary, Alberta, August 15–16 1998
[17] Mallaley K., Morris D.R.: *Analysis of the Kroll-Betterton process: The removal of bismuth from lead bullion*, Can. Metall. Quarterly, vol. 29, 1990, 67–71
[18] Hansen M., Anderko K.: *Constitution of Binary Alloys*, New York, McGraw-Hill, 1958

Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału

Cole E.R., Lee A.Y., Paulson D.L.: *Electrolytic Method for Recovery of Lead from Scrap Batteries*, United States Department of the Interior, Breau of Mines, Report of Investigations 8602

Lee A.Y., Cole E.R., Paulson D.L.: *Electrolytic Method for Recovery of Lead From Scrap Batteries, Scale – Up Study Using 20 – Liter Multielectrode Cell*, United States Department of the Interior, Breau of Mines, Report of Investigations 8857

Bratt G.C., Pickering R.W.: *Production of Lead Via Ammoniacal Ammonium Sulfate Leaching*, Metali. Trans., vol. 1, August 1970, 2141–2149

Mill B., Kukula M.: *Przegląd kombinowanych metod przerobu złomu akumulatorów ołowiowych*, Rudy Metale, R39(7), 1994, 188–190

Prengaman R.D.: *Recovering Lead from Batteries*, JOM, 1995 January, 31–33

Stout M.E.: *Recovery of polypropylene from spent lead acid batteries*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson. The Minerals. Metals & Materials Society, 1995, 321–327

Leiby R., Bricker M., Spitz R.: *The East Penn process for recycling sulfuric acid from lead acid batteries*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson. The Minerals. Metals & Materials Society, 1995, 311–319

Dennis R.S.: *Acid recovery from spent acid & electrolytes via continuous ion exchange*, EPD Congress 1996, Ed. Garry W. Warren, The Minerals & Materials Society, 1995, 193–200

Reddy R.G.: *Role of viscosity in conversion of lead slag wastes into commercial products*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson. The Minerals. Metals & Materials Society, 1995, 841–856

Chen T.T., Dutrizac J.E.: *The mineralogical characterization of lead-acid battery paste*, Hydrometallurgy, 40, 1996, 223–245

Olper M.: *Fluroborate technology – a new challenging way for primary and secondary lead processing. Zinc and Lead Processing*, Ed. J.E. Dutirizac, J.A. Gonzalez, G.L. Bolton, P. Hancock, The Metallurgical Society of ClM, 1998, 185–198

Prajsner R., Bednarek P., Stasik T., Bojanowski A., Orlicz J., Polonka Z.: *Wybrane aspekty modernizacji technologii rafinacji ołowiu w Hucie Cynku Miasteczko Śląskie*, Rudy Metale, R44(1), 1999, 172–179

Kapias P., Bednarek A.: *Koncepcja techniczno-technologiczna procesu rafinacji ołowiu pochodzącego z hutnictwa miedzi przy wykorzystaniu potencjału technicznego wydziału ołowiu HMN Szopienice S.A.*, Rudy Metale, R44(8–9), 1999, 402–413

Kapias P., Bednarek A., Brzezina E., Szkutnik L., Wójcik S.: *Linia pilotowa rafinacji ołowiu tlenem*, Rudy Metale, R44(8–9), 1999, 385–390

Mohan M.K., Reddy R.G.: *Recovery of Lead from Process Solutions*, EPD Congress 1999, Ed. B. Mishra, The Minerals, Metals & Materials Society, 1999, 905–918

Plascencia-Barrera G., Romero-Serrano A., Morales R.D.: *Sulfur injection to remove copper from recycled lead*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Steward, R. Stephens, J.C. Dalcy, The Minerals. Metals & Materials Society. 2000, 103–115

Gizicki S., Śmieszek Z., Czernecki J., Krawiec G., Porębski J., Dąbrowicz W., Pawłowski J.: *Modernisation of the lead acid battery strap smelting technology at „Orzeł Biały" S.A.*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Steward, R. Stephens, J.C. Dalcy, The Minerals. Metals & Materials Society, 2000, 123–131

Moenster J.A., Sankovitch M.J.: *Operations at the Doe Run company's Buick resource recycling division*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Steward, R. Stephens, J.C. Dalcy, The Minerals. Metals & Materials Society, 2000, 63–72

Vondersaar M., Bulnes B.: *Operation of a high-output, one-pass smelting system for recycling lead-acid batteries*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Steward, R. Stephens, J.C. Daley, The Minerals. Metals & Materials Society, 2000, 73–78

Kammer U., Müller H.: *Reduction of lead in the separator fraction*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Steward, R. Stephens, J.C. Dalcy, The Minerals. Metals & Materials Society, 2000, 133–140

Pascencia-Barrera G., Romero-Serrano A., Morales R.D., Hallen-Lopez M., Chavez--Alcala F.: *Sulfur injection to remove copper from recycled lead*, Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 40(3), 2001, 309–316

Friedrich B., Arnold A., Toubartz F.: *Cu-Pb-Me-S-balances during lead refining*, Proceedings of EMC 2001, 295–317

Parga J.R., Valenzuela J.L, Muzquiz G.G., Ojebuoboh F.K.: *Recycling Lead to Recover Refractory Precious Metals*, JOM, 2001 December, 19–21

Nelson R.: *The Basic Chemistry of Gas Recombination in Lead-Acid Batteries*, JOM, January 2001, 28–33

Behrendt H.-P.: *Technology of Processing of Lead Acid Batteries*, ERZMETALL 54(9), 2001, 439–445

Lewis A.E., Beautement C.: *Prioritising objectives for waste reprocessing: a case study in secondary lead refining*, Waste Management, 22, 2002, 677–685

De Angelis G., Medici F., Montereali M.R., Pietrelli L.: *Reuse of residues arising from lead batteries recycle: a feasibility study*, Waste Management, 22, 2002, 925–930

Ojebuoboh F., Wang S., Maccagni M.: *Refining Primary Lead by Granulation-Leaching-Electrowinning*, JOM, 2003 April, 19–23

Zarubitskii O.G.: *Refining of Lead to Give Bismuth-Enriched Drosses*, Russian Journal of Applied Chemistry, vol. 76(2), 2003, 191–194

Itoh S., Kikuchi A., Hino M.: *Thermodynamic study on recovery of lead and antimony from a used lead-battery*, Yazawa International Symposium, Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies, vol. I: *Materials Processing Fundamentals and New Technologies*, Ed. F. Kongoli, K. Itagaki, C. Yamauchi and H.Y. Sohn, 2003, TMS: 709–720

Yamaguchi S., Iwasawa K., Wang N., Maeda M.: *Thermodynamic analysis on the chlorination reaction in dust recycling processes*, Yazawa International Symposium, Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies, vol. III: *Aqueous and Electrochemical Processing*, Ed. F. Kongoli, K. Itagaki, C. Yamauchi and H.Y. Sohn, 2003, TMS: 173–184

Tan P., Vix P.: *Thermodynamic modeling of copper drossing process in lead refining*, EPD Congress 2006, Ed. S.M. Howard, R.L. Stephens, C.J. Newman, J.-Y.J. Hwang, A.M. Gokhale, T.T. Chen, T.B. Batle, M.L. Free, B.R. Davis, C.L. Harris, H. Henein, P.N. Anyalebechi, A.C. Powell, G.K. Krumdick, C.K. Belt, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2006, 509–515

Firozi S., Vineberg D., Harris R.: *Mechanisms of oxygen partial lead softening*, EPD Congress 2006, Ed. S.M. Howard, R.L. Stephens, C.J. Newman, J.-Y.J. Hwang, A.M. Gokhale, T.T. Chen, T.B. Batle, M.L. Free, B.R. Davis, C.L. Harris, H. Henein, P.N. Anyalebechi, A.C. Powell, G.K. Krumdick, C.K. Belt, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) 2006, 795–804

8. Recykling cynku

Cynk jest metalem, który nie jest używany do celów konstrukcyjnych, ale jest ważnym składnikiem wielu stopów (mosiądze), które są powszechnie stosowane do wytwarzania elementów maszyn i przedmiotów codziennego użytku. Główne zastosowanie cynku wynika z jego położenia w szeregu napięciowym metali, gdzie cynk jest bardziej elektroujemny niż żelazo. Stąd cynk jest używany do galwanizacji konstrukcji stalowych, jako zabezpieczenie przed korozją. Warstwa cynku położona na stali reaguje z wilgocią i dwutlenkiem węgla zawartym w powietrzu, tworząc węglan diwodorotlenku dicynku ($Zn_2(OH)_2CO_3$), który chroni cynk i stal przed korozją. Około 50% światowej produkcji cynku jest wykorzystywane do galwanizacji elementów stalowych, co przedłuża ich żywotność 3–5-krotnie.

8.1. Właściwości cynku

Cynk należy do 12 grupy układu okresowego. Jego liczba atomowa wynosi 30 i posiada pięć izotopów ^{64}Zn, ^{66}Zn, ^{67}Zn, ^{68}Zn, ^{70}Zn. Struktura elektronowa cynku $[Ar]3d^{10}4s^2$ sprawia, że cynk występuje w związkach na +2 stopniu utlenienia. Cynk posiada dwie odmiany alotropowe, przy czym temperatura przemiany $Zn_\alpha \leftrightarrow Zn_\beta$ wynosi 13 °C. Poniżej temperatury przemiany cynk krystalizuje w sieci płasko centrowanej, a powyżej w sieci tetragonalnej. Tabela 8.1 zawiera niektóre właściwości cynku.

Czystego cynku nie używa się jako materiału konstrukcyjnego (z wyjątkiem konstrukcji baterii), natomiast cynk z niewielką ilością dodatków stopowych (Zn-Ti-Cu) posiada doskonałą plastyczność oraz odporność na pełzanie i jest używany jako materiał pokryciowy dachów domów. Stopy cynku znalazły szerokie zastosowanie w technice: mosiądze (Cu-Zn), brązy (Cu-Sn), stopy do odlewów ciśnieniowych (Zn-Al-Cu, Mg-Zn).

W odróżnieniu od innych metali ciężkich cynk wykazuje niewielkie właściwości toksyczne. Toksyczne właściwości niektórych soli cynku pochodzą głównie od anionów, a nie od kationu Zn^{2+}. Dla przykładu toksyczne i rakotwórcze właściwości chromianu(VI) cynku ($ZnCrO_4$) pochodzą nie od kationu cynku, ale od anionu CrO_4^{2-}. Nato-

miast cynk jest niezwykle ważnym pierwiastkiem dla naszego zdrowia oraz rozwoju zwierząt i roślin. Wchodzi w skład bardzo wielu enzymów, które odgrywają niezwykle istotną rolę w stymulowaniu rozlicznych metabolizmów ludzi i zwierząt. Związki cynku (ZnS, ZnO) są używane jako pigmenty do farb i plastyku.

Tabela 8.1

Niektóre właściwości fizyczne cynku

Właściwości Zn	Wartość	Literatura
Ciężar atomowy	65,39	[1, 2]
Gęstość (Zn_α), g·cm^{-3} (286 K)	5,765	
Gęstość (Zn_β), g·cm^{-3} (298 K)	7,286	
Temperatura topienia, K	692,7	
Temperatura wrzenia, K	1180	
Przewodność elektryczna, 1/(Ω·cm)·10^6	0,166	
Przewodność cieplna, W/(cm·K)	1,16	
Napięcie powierzchniowe, mN/m	817	

8.2. Baza surowcowa do odzysku cynku

W roku 1997 Stany Zjednoczone produkowały cynk w 62% z materiałów wtórnych, przy czym ogólna produkcja cynku wynosiła 835 000 ton. Duży import cynku (około 1 000 000 ton/rok) przez USA sprawia, że tylko 28% zużywanego przez ten kraj cynku pochodzi z recyklingu. Obraz jest nieco zafałszowany, ponieważ zużyte konstrukcje stalowe pokryte cynkiem traktuje się jako złom stalowy. W czasie przerobu takich konstrukcji znaczna część cynku przechodzi do pyłów, z których cynk jest odzyskiwany. Większość cynku jest odzyskiwana metodami piromctalurgicznymi. Odzyskiwany cynk nie musi być w formie metalicznej, ale może występować również w formie użytecznych związków chemicznych, które są stosowane jako dodatki do nawozów mineralnych.

Około 185 000 ton cynku pochodzi z przerobu złomów „czerwonych" i jest wykorzystywany do produkcji mosiądzów i brązów. Następnie około 158 000 ton cynku pochodzi z przerobu innych złomów metalicznych, zgarów, popiołów oraz szlamów. Znaczącym źródłem cynku są pyły cynkowe, otrzymywane przy przetopie stali z surowców wtórnych w łukowych piecach elektrycznych. Tabela 8.2 zawiera ilości pyłów cynkonośnych otrzymywanych podczas przetopu złomu stalowego.

Skład pyłów z łukowych pieców elektrycznych zawiera tabela 8.3.

Tabela 8.2

Ilość pyłów cynkonośnych otrzymywanych podczas wytopu stali w elektrycznych piecach łukowych [3]

	1977	2007
Europa	670 000 Mg	730 000 Mg
Stany Zjednoczone	860 000 Mg	981 000 Mg
Japonia	420 000 Mg	443 000 Mg
Inne kraje zachodnie	1 007 000 Mg	1 548 000 Mg
Razem	2 957 000 Mg	3 702 000 Mg

Tabela 8.3

Przykładowy skład chemiczny pyłów z łukowych pieców elektrycznych [4]

%Zn	%Fe	%Pb	%Cl	%F	%Na	%K	%C	%CaO	$\%SiO_2$
24	31	1,7	3,6	0,07	1,0	0,8	2,1	3.1	3,2

W roku 1997 zakłady przetwarzające materiały wtórne zawierające cynk wykorzystały około 90% swoich mocy produkcyjnych. W tym czasie cena cynku wynosiła 1.19 USD/kg, przy czym cena zgarów o zawartości około 95% Zn wynosiła od 0,77 USD/kg do 0,95 USD/kg, a uzyskiwany zysk z ich przerobu około 0,09 USD/kg.

Mimo, że cynk jest metalem, który może być prawie w całości odzyskiwany, to tylko 30% światowej produkcji cynku pochodzi z przerobu surowców wtórnych. Tabela 8.4 ilustruje czas użytkowania niektórych wyrobów, do wytwarzania których używa się cynku.

Tabela 8.4

Czas używania niektórych przedmiotów do produkcji których użyto cynku [5]

Produkt	Zastosowanie	Czas użytkowania, lata
Blachy z cynku	pokrycia dachowe	>100
	platerowanie	>200
Mosiądze	różne zastosowania	>10
Galwanizacja	samochody, pokrycia dachów	10–25
Związki cynku	opony samochodowe	1–5

Przemysł przetwórczy odpadów cynkonośnych dąży do minimalizacji swoich odpadów stałych i wiele z nich jest z powodzeniem wykorzystywana w przemyśle chemicznym i nawozów mineralnych. Pyły cynkowe, żużle oraz pyły ZnO zawierające

powyżej 60% Zn są ługowane za pomocą kwasu siarkowego(VI) lub solnego celem otrzymania $ZnSO_4 \cdot H_2O$ lub $ZnCl_2$, które są używane w przemyśle chemicznym.

Relatywnie czysty wodorotlenek cynku ($Zn(OH)_2$) otrzymywany w formie „kęków" przy okazji oczyszczania wody w zakładach galwanicznych jest szczególnie poszukiwany na rynku i może być korzystnie i łatwo sprzedany. W wyniku kalcynacji tego materiału otrzymuje się ZnO, który jest używany jako dodatek do nawozów mineralnych.

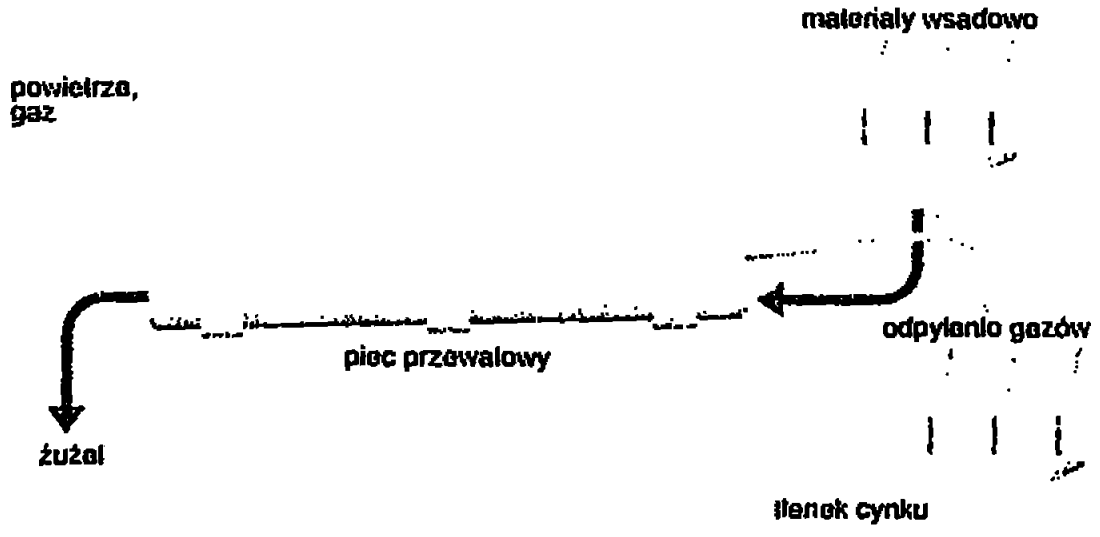
W procesie galwanicznego pokrywania cynkiem elementów stalowych zdarzają się wybraki, z których usuwa się warstwę cynku przez rozpuszczanie w kwasie siarkowym(VI). W takiej operacji rozpuszcza się także żelazo. Cynk z tych roztworów odzyskuje się w postaci uwodnionego siarczanu(VI) cynku, w wyniku krystalizacji a następnie suszenia. Produkt ten był trudno zbywalny, ale od niedawna znalazł on zastosowanie jako dodatek do nawozów sztucznych, przy czym zawartość w nim ołowiu i kadmu musi być mała i nie może przekraczać 50 ppm w przypadku ołowiu i 5 ppm w przypadku kadmu. Szczególnie poszukiwany jest produkt, który obok tlenku cynku zawiera siarczan cynku, dzięki czemu cynk zawarty w takim materiale jest dobrze przyswajalny przez rośliny. Badania biologów wykazały, że około 50% cynku powinno być w formie siarczanu cynku, przy czym długotrwałość działania takiego preparatu zapewniają granule o odpowiednich wymiarach i o strukturze warstwowej, gdzie warstwy tlenkowe oddzielone są warstwami nasiarczonymi. Tlenek cynku jest przyswajany przez rośliny, jeśli jest dostatecznie rozdrobniony i podany dostatecznie wcześnie przed zaplanowanymi uprawami. Przechodzenie do gleby ołowiu i kadmu zależy w dużym stopniu od pH gleby i zawsze stanowi poważny problem.

8.3. Odzysk cynku z materiałów cynkonośnych metodami pirometalurgicznymi

Zazwyczaj pierwszym etapem procesu odzysku cynku jest wzbogacanie wsadu przez odparowanie cynku. Topienie cynku jest następnym etapem, przy czym mała rozpuszczalność ołowiu i żelaza w cynku sprawia, że obecność tych metali w złomach cynkowych nie wpływa na stopień zanieczyszczenia cynku. Do niedawna najczęściej używanymi urządzeniami do przerobu metalicznych odpadów cynkonośnych (np. zgarów) były piece retortowe lub muflowe. Surowy cynk zawierający żelazo i ołów w ilościach przekraczających odpowiednio 0,05% mas. i 1,4% mas. można oczyścić przez przetopienie. Najlepiej robić to w piecu indukcyjnym nieco powyżej temperatury topienia cynku. W wyniku ograniczonej rozpuszczalności oraz różnic w gęstościach otrzymujemy trzy warstwy. Górną warstwą jest cynk, który posiada najmniejszą gęstość, a dolną warstwę tworzy ołów z małą domieszką cynku. Pomiędzy tymi warstwami sytuuje się warstwa przejściowa o stałej konsystencji, którą tworzą związki międzymetaliczne $FeZn_x$. Jeśli złomy zawierają aluminium, to tworzą się zgary pływające na powierzchni cynku o składzie $FeAl_3$. Proces topienia może być prowadzony w piecu indukcyjnym oraz piecach retortowych.

8.3.1. Odzysk cynku w procesie przewałowym (proces Waelza)

Proces przewałowy został opatentowany w roku 1910 przez Edwarda Dedolpha, a po raz pierwszy zastosowany na Śląsku w roku 1923 z przeznaczeniem do przerobu odpadów cynku zawierających znaczne ilości kadmu. Metoda ta jest w dalszym ciągu niezastąpiona w przerobie różnych materiałów odpadowych zawierających cynk i uznawana za najlepszą dostępną technologię (BAT). W konsekwencji jest stosowana powszechnie do przerobu pyłów cynkonośnych pochodzących z przetopu złomu stalowego w elektrycznych piecach łukowych. Jej udział w przerobie pyłów stalowniczych wynosi około 80%. Rysunek 8.1 ilustruje schematycznie proces przewałowy.



Rys. 8.1. Schemat procesu przewałowego

Wsadem do pieca przewałowego są zazwyczaj granulki materiału cynkonośnego, koks i topniki. Piec przewałowy (Waelza) ma długość od 40 m do 60 m, a średnicę bez wyłożenia ogniotrwałego od 3,0 m do 4,2 m i obraca się z prędkością od 0,5 do 1,6 obrotów na minutę. Dzięki pochyleniu pieca i jego obrotom, materiał wsadowy jest mieszany i wolno przesuwa się wzdłuż pieca z jednego końca do drugiego końca (położonego niżej).

W przeciwnym kierunku do przesuwającego się wsadu, przepływa powietrze i gaz ziemny, który spalając się, uzupełnia energię potrzebną do prowadzenia procesu. Materiał wsadowy w początkowej fazie traci wodę i jest podgrzewany przez gazy przepływające przez piec.

W strefie redukcyjnej o temperaturze około 1200 ^{o}C tlenki ołowiu i cynku ulegają redukcji. Pary tych metali są unoszone przez gazy procesowe i w niższej temperaturze ulegają reoksydacji. Gazy procesowe po schłodzeniu są odpylane w elektrofiltrze lub odpylni workowej. Pyły z tej odpylni są koncentratem cynku, który zawiera 55–60% tego metalu. Oczyszczony gaz jest wydalany do atmosfery przez komin. Materiał wsa-

dowy przebywa w piecu przez 4–6 godzin w zależności od średnicy pieca i jego szybkości obrotowej. Nieprzereagowany koks jest odzyskiwany z żużla dzięki separatorowi magnetycznemu. W strefie redukcyjnej przebiegają reakcje:

- reakcje w fazie gazowej

$$Zn_{(g)} + 0{,}5O_2 = ZnO \tag{8.1}$$

$$Zn_{(g)} + CO_2 = ZnO + CO \tag{8.2}$$

$$Pb_{(g)} + 0{,}5O_2 = PbO \tag{8.3}$$

- reakcje w warstwie wsadu

$$ZnO + CO = Zn + CO_2 \tag{8.4}$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2 \tag{8.5}$$

$$CO_2 + C = 2CO \tag{8.6}$$

Zużycie koksu w tej technologii jest relatywnie wysokie i wynosi od 160 do 380 kg/Mg cynku, przy czym odzysk cynku kształtuje się na poziomie 85–93%. Proces przewałowy może być prowadzony w ten sposób, aby otrzymany żużel miał charakter „kwaśny", którego miarą jest parametr „*B*" [3]:

$$B = \frac{\%CaO + \%MgO}{\%SiO_2} = 0{,}2 \div 0{,}5 \tag{8.7}$$

Jeśli parametr „*B*" mieści w granicach 1,5÷4,0, to proces jest zasadowy.

8.3.2. Modyfikacje procesu przewałowego

Proces przewałowy zużywa niestety bardzo dużo energii z uwagi na to, że prawie całe żelazo zawarte w żużlu jest wyredukowane do metalu. Ponadto masa dodawanego reduktora (koksu) jest powyżej tego, co wynika ze stechiometrii i w konsekwencji razem z żużlem wydalane są pewne ilości niezużytego koksu.

Modyfikacja procesu przewałowego (proces SDHL) polega na tym, że dodaje się tylko 70% stechiometrycznej ilości reduktora (koks). Jest to możliwe, ponieważ bilans cieplny pieca jest domykany przez reakcje powtórnego utleniania żelaza w końcowej strefie pieca za pomocą dodatkowo wprowadzanego powietrza [3]. Tabela 8.5 ilustruje zmianę parametrów pieca przewałowego we Freibergu (Niemcy) w miarę wprowadzenia kolejnych modyfikacji.

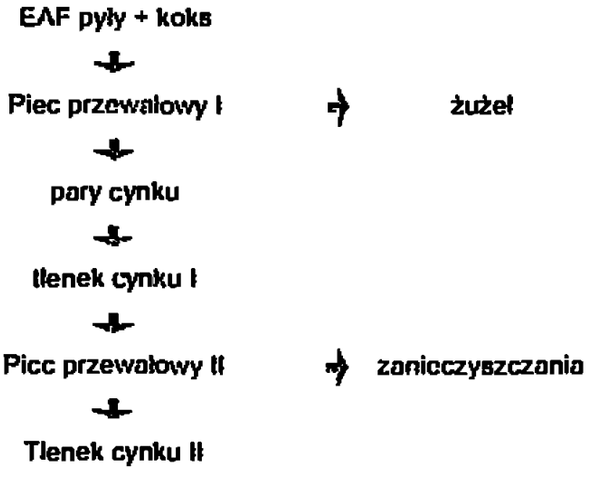
Tabela 8.5

Zmiana parametrów procesu przewałowego we Freibergu [3]

	Proces przewałowy – standardowy	Proces przewałowy – wsad granulowany	Proces przewałowy – SDHL
Przewał. Mg/24 h	146	165–170	200–210
Odzysk cynku, %	84,0	86,0	91–93
Zużycie koksu, kg/Mg Zn	380	270	160–170
Zużycie metanu, m^3/h	180	180	0

Potencjał energetyczny powstającego żużla jest w procesie SDHL wykorzystany prawie w całości, ponieważ na końcu procesu tylko około 10% żelaza zawartego w żużlu pozostaje niezredukowane. W procesie SDHL żużel nie zawiera koksu, a emisja CO_2 zmniejszyła się o około 44%, przy równocześnie większym przewale o około 20% i większym stopniu odzysku cynku o około 5%. Proces przewałowy do odzysku cynku stosowany jest także w Polsce (Bukowno).

Piece przewałowe są wykorzystywane także do odzysku cynku z pyłów powstających podczas przetopu złomu stalowego w elektrycznych piecach łukowych (pyły EAF) w Japonii. Odzysk cynku w zakładzie metalurgicznym Sotetsu [4] wykorzystuje dwa piece przewałowe, przy czym w pierwszym piecu cynk jest usuwany z pyłów, a w drugim piecu otrzymany tlenek cynku jest rafinowany. Schemat ideowy tego procesu ilustruje rysunek 8.2.



Rys. 8.2. Schemat ideowy procesu realizowanego w zakładzie metalurgicznym Sotetsu [4]

Pyły (EAF) są mieszane ze zmielonym koksem i władowane do pierwszego pieca przewałowego o temperaturze 1500 K. Tlenek cynku jest redukowany do gazowego cynku, a następnie wyłapywany w odpylni workowej jako surowy tlenek cynku. Oprócz cynku z pyłów odpędzany jest ołów oraz inne zanieczyszczenia.

Następnie tlenek cynku I jest ogrzewany w piecu przewalowym II w temperaturze powyżej 1400 K w atmosferze utleniającej. W takich warunkach odpędzana jest większość zanieczyszczeń, co konsekwencji prowadzi do otrzymania czystego tlenku cynku (tlenek cynku II). Tabela 8.6 zawiera skład chemiczny tlenku cynku przed i po procesie w piecu przewalowym II.

Tabela 8.6

Skład chemiczny tlenku cynku I (surowego) oraz tlenku cynku II (rafinowanego) [4]

Produkt	Zn, %	Fe, %	Pb, %	Cl, %	F, %	Na, %	K, %	C, %
Tlenek cynku I	60	1,4	5	10	0,3	2,5	2	0,6
Tlenek cynku II	77	1,6	0,02	0,01	0,01	0,1	0,03	–

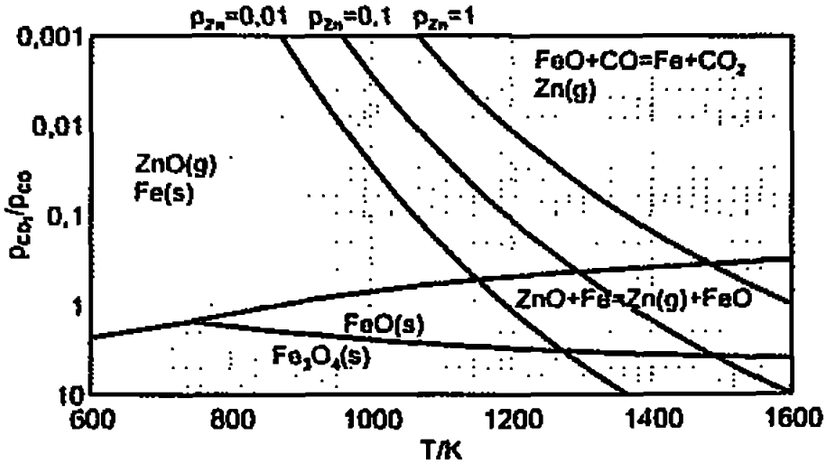
Zamiast tlenku cynku rozważana jest produkcja metalicznego cynku. Proces miałby się składać również z dwóch etapów. Pierwszy etap byłby identyczny, jak ten opisany powyżej i przebiegałby w przedziale temperatur 1000–1200 K przy relatywnie wysokim stosunku P_{CO_2}/P_{CO}:

$$FeO_{(s)} + CO = Fe_{(s)} + CO_2 \tag{8.8}$$

Drugi etap procesu polegałby na redukcji tlenku cynku za pomocą metalicznego żelaza [4, 6] w temperaturach powyżej 1400 K. Ten drugi etap musiałby przebiegać w atmosferze obojętnej lub w próżni:

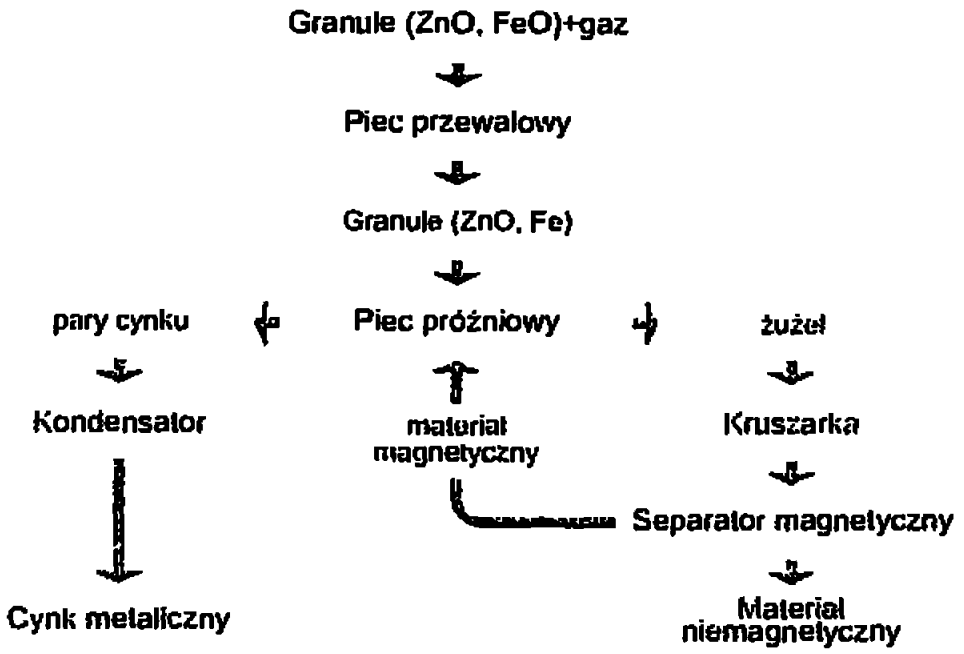
$$ZnO + Fe_{(s)} = Zn_{(g)} + FeO \tag{8.9}$$

Gazowy cynk będzie kondensował w zimnych częściach pieca. Proces taki jest termodynamicznie możliwy, co ilustruje rysunek 8.3. W wysokich temperaturach ($T > 1473$ K) ciśnienie par cynku przekroczy 1 atm.



Rys. 8.3. Warunki redukcji tlenków żelaza i cynku [4]

Rysunek 8.4 ilustruje schemat ideowy takiego procesu.



Rys. 8.4. Schemat hipotetycznego procesu otrzymywania cynku metalicznego z pyłów EAF [4]

Wydaje się, że proces mógłby być z powodzeniem stosowany do pyłów EAF, ale wysoki koszt procesu i niskie ceny cynku nie pozwolił na jego zastosowanie na skalę przemysłową.

8.3.3. Odzysk cynku za pomocą technologii CONTOP

Technologia CONTOP została zastosowana pierwotnie do odzysku miedzi z materiałów wtórnych. Palniki CONTOP zastosowano także do pieca płomiennego (Huta Chuquicamata w Chile) celem zwiększenia jego przewalu w procesie otrzymywania miedzi z koncentratów. Po krótkim okresie użytkowania Codelco-Chile zrezygnował z tego rozwiązania. Rysunek 8.5 pokazuje schemat palnika CONTOP, który odgrywa zasadniczą rolę w tej technologii. Palnik jest walczakiem o podwójnych ścianach wykonanych ze stali nierdzewnej. Materiał wsadowy oraz powietrze wzbogacone w tlen lub czysty tlen są wdmuchiwane z szybkością około 80 m/s stycznie do ściany bocznej palnika. Przy mniejszej kaloryczności wsadu można wraz z nim wdmuchiwać paliwo w postaci pyłu węglowego. W zależności od ilości przetapianego wsadu jego wdmuchiwanie może odbywać się w kilku punktach palnika. W przypadku podgrzewanego dmuchu temperatura gazów w górnej części palnika osiąga 1800–2000 °C. W konsekwencji tak wysokiej temperatury oraz znacznego zagęszczenia wsadu następuje prawie jego całkowite stopienie. Palnik w środku wyłożony jest cienką warstwą materiału ceramicznego, a między podwójnymi ścianami przepływa chłodząca woda, która może

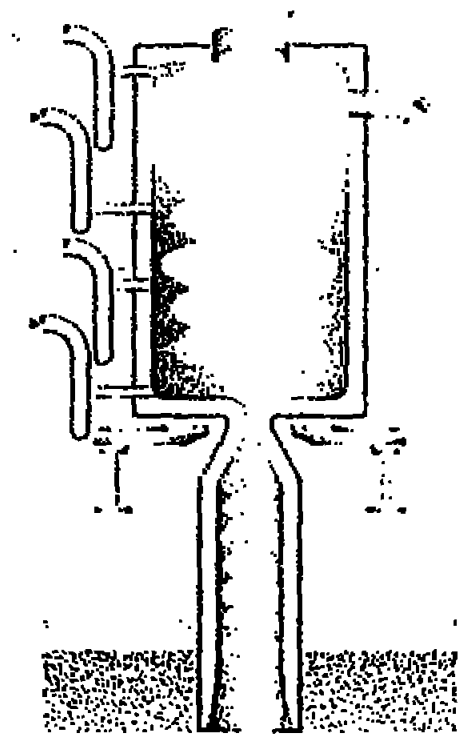
zamienić się w parę wodną, dzięki temu tworzy się warstwa zakrzepłego topu chroniącym palnik przed korozją. Palnik jest zasilany tlenem lub powietrzem wzbogaconym w tlen. Dzięki zastosowaniu dmuchu wzbogaconego w tlen, ilość energii potrzebnej do prowadzenia procesu (azot nie wyprowadza energii) jest relatywnie mała. Eksperymenty na modelach wodnych pokazują, że gazy spalinowe wirują wewnątrz cyklonu, natomiast stopiony wsad spada pionowo w dół. Produkty ciekłe uzyskują styczne składowe szybkości i dlatego przechodzą do pieca w formie wirującego cylindra. Szybkość reakcji zachodzących w cyklonie jest bardzo duża, co powoduje, że układ jest bliski stanowi równowagi. Zasadniczymi reakcjami zachodzącymi w palniku są:

$$C + 0{,}5O_2 = CO \tag{8.10}$$

$$PbO + CO = Pb_{(g)} + CO_2 \tag{8.11}$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2 \tag{8.12}$$

$$ZnO + CO = Zn_{(g)} + CO_2 \tag{8.13}$$



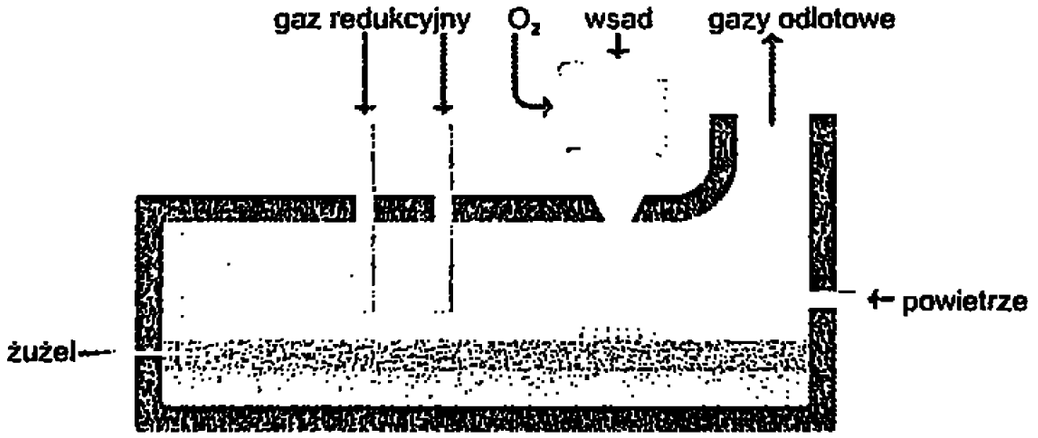
Rys. 8.5. Schemat palnika cyklonowego CONTOP [7]

Natomiast w żużlu przebiegają reakcje wyrównawcze:

$$PbO + Fe = Pb_{(g)} + FeO \tag{8.14}$$

$$ZnO + Fe = Zn_{(g)} + FeO \tag{8.15}$$

Wsad cynkonośny i tlen są podawane do palnika, przy czym reaktor jest zaprojektowany do przerobu wsadu cynkonośnego w ilości 100 Mg/24 h. Ilość węgla we wsadzie oraz ilość podawanego tlenu są w takich proporcjach, aby w reaktorze zapewnić atmosferę redukcyjną. Reaktor CONTOP jest montowany na piecu trzonowym o długości 8 m, szerokości 3 m i wysokości 1,9 m. Rysunek 8.6 ilustruje taki reaktor.



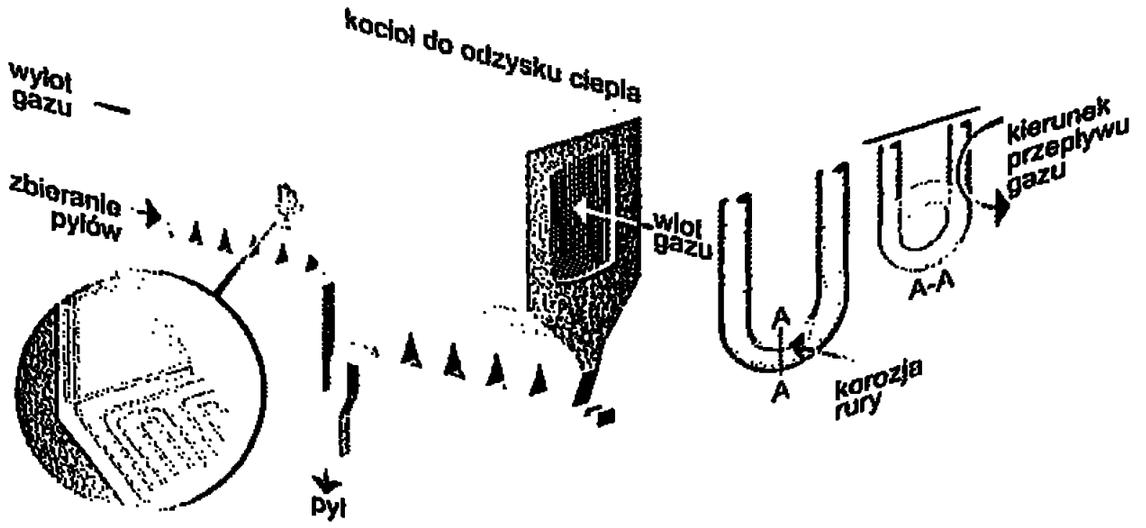
Rys. 8.6. Schemat pieca do przerobu materiałów cynkonośnych z reaktorem CONTOP w Harzer Zink GmbH, Niemcy [7]

Dodatkowe palniki zasilane mieszaniną gazu ziemnego oraz powietrza wzbogaconego w tlen są wprowadzone przez sklepienie pieca. Służą one do utrzymywania w piecu odpowiedniej temperatury żużla. Gazy procesowe zawierające pary cynku oddzielają się od żużla w odstojniku pieca. Żużel jest spuszczany z odstojnika okresowo, co dwie godziny, do kadzi i wolno studzony. Po upływie 2–3 dni wyciąga się z kadzi zakrzepły żużel, odcina się jego dolną część, którą jest kamień. Kamień tworzy się w piecu dzięki redukującej atmosferze i obecności niewielkiej ilości siarki we wsadzie. Pary cynku i ołowiu oraz CO są utleniane powietrzem, które jest podawane na końcu odstojnika.

Gazy procesowe są doprowadzane do kotła do odzysku ciepła, który składa się z dwóch części: radiacyjnej i konwekcyjnej. Część radiacyjna jest dużą komorą wyłożoną rurami, którymi płynie para wodna lub woda. Część konwekcyjna jest niższa i składa się z pięciu sekcji. W pierwszych dwóch para nasycona jest przegrzewana do temperatury 280 °C , a jej ciśnienie wynosi 25 barów. Uzyskaną w ten sposób parę wodną wykorzystuje się do napędzania turbin wytwarzających energię elektryczną. W dwóch następnych sekcjach woda o temperaturze 160 °C jest zamieniana w parę

nasyconą. Natomiast w ostatniej sekcji woda pochodząca z elektrowni o temperaturze około 140 °C jest podgrzewana do 160 °C. Powstające w kotle do odzysku ciepła narosty są usuwane periodycznie co sześć tygodni.

Rysunek 8.7 ilustruje schematycznie kocioł do odzysku ciepła. Proces chłodzenia prowadzony jest w ten sposób, aby możliwie wolno obniżyć temperaturę gazów procesowych w przedziale 1000–600 °C, co sprzyja procesowi nasiarczania pyłów, a tym samym obniża stężenie SO_2 w gazach, które po odpyleniu w odpylni workowej są wypuszczane do atmosfery. Po opuszczeniu kotła do gazów procesowych dodawana jest taka ilość powietrza, aby obniżyć ich temperaturę do 120 °C przed odpylnią workową, gdzie następuje końcowe odpylanie gazów procesowych. Około 20% surowego tlenku cynku jest zbierane w kotle do odzysku ciepła, a 80% w odpylni workowej. Siarka i chlor akumulują się w pyłach w formie siarczanów i chlorków, a produkcja surowego tlenku cynku wynosi 0,8–0,9 Mg/h. Odzysk cynku i ołowiu wynosi odpowiednio 80% i 95%. Surowy tlenek cynku jest sprzedawany do dalszego przerobu, celem którego jest odzysk cynku i ołowiu. Jednym ze sposobów jest ługowanie za pomocą roztworu sody celem usunięcia chloru. Taki tlenek może być użyty do sporządzenia elektrolitu do procesu elektrolizy cynku. Produkowany żużel 2,2 Mg/h spełnia wszystkie normy ługowalności i wobec tego może być składowany lub użyty do budowy dróg. Natomiast niewielkie ilości tworzącego się kamienia miedziowego są sprzedawane hucie miedzi.



Rys. 8.7. Kocioł do odzysku ciepła

Tabela 8.7 zawiera średnie składy przerabianego wsadu oraz otrzymywanego surowego tlenku cynku oraz żużla.

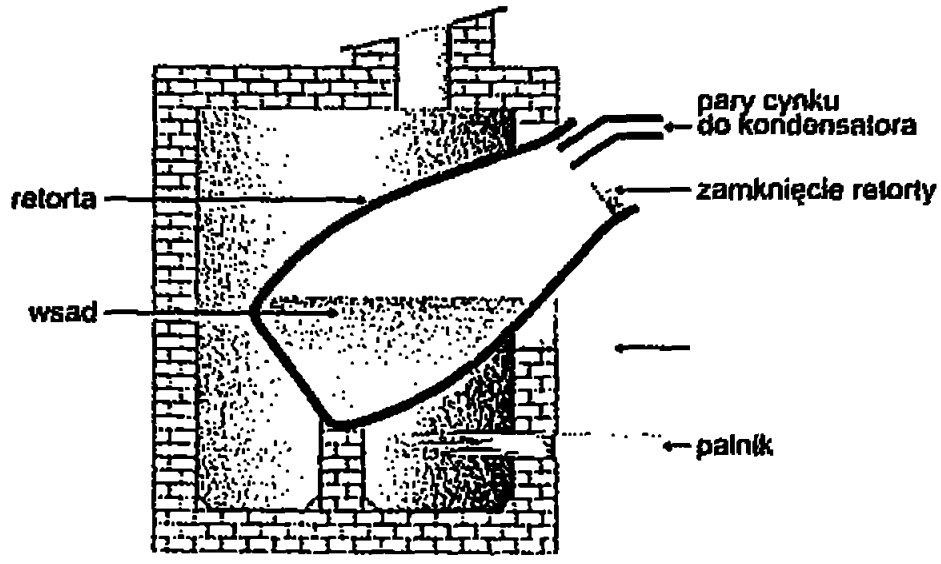
Tabela 8.7

Średnie składy chemiczne wsadu, surowego tlenku cynku i żużla z procesu CONTOP [7]

Składnik	Skład wsadu, % mas.	Skład surowego tlenku cynku, % mas.	Skład żużla, % mas.
Zn	13,1	42	5,0
Pb	3,5	14	0,3
Fe	15,4	6,3	24,5
Cu	0,6	0,4	0,7
Ni	0,2	0,1	0,2
Cr	0,6	0,3	1,2
C	16,5	0,5	0,4
S	2,3	5,9	1,15
Cl	0,8	1,8	–
SiO_2	15,5	4,2	30
CaO	6,5	1,7	11
Al_2O_3	4,5	0,9	8,2
MgO	2,5	1,0	4,3

8.3.4. Przerób materiałów cynkonośnych w piecach retortowych

Rysunek 8.8 pokazuje retortę o kształcie butelki, która służy do przerobu zgarów cynkowych.



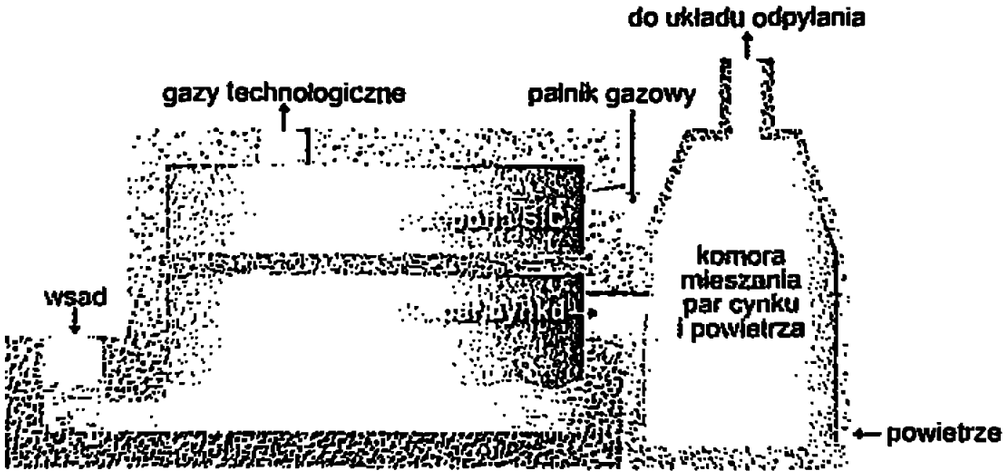
Rys. 8.8. Retorta do otrzymywania cynku ze zgarów metalicznych [8]

Retorta jest wykonana z węglika krzemu lub glinki ogniotrwałej wymieszanej z grafitem. Największe retorty posiadają średnicę osiągającą 1 m i wysokość 1,5 m i mogą pomieścić około 2,5 tony wsadu. Miesięczna produkcja takiej retorty wynosi około 85 ton. Wsad przed załadowaniem jest mielony, a następnie podlega klasyfikacji celem oddzielenia frakcji metalicznej, która jest ładowana do mufli. Do frakcji pozostałej (poniżej 20 mesh) przechodzi tlenek cynku i chlorek cynku. Mimo że można w retorcie przerabiać cały wsad po uzupełnieniu go dodatkiem reduktora, to bardziej ekonomicznie uzasadnione jest przerabianie frakcji metalicznej i otrzymanie pyłu cynkowego. Odzysk cynku w formie sprzedawalnego pyłu wynosi około 90%. Generalnie odpędzane pary cynku mogą być przerabiane na: lity metal, pył cynkowy lub tlenek cynku. Przerób wsadu zawartego w retorcie trwa jeden dzień. Kondesacja metalu odbywa się w dołączanym do mufli kondensatorze, który jest stalowym pojemnikiem wyłożonym materiałem ogniotrwałym. Pył cynkowy z kolei otrzymuje się w kondensatorze o rozwiniętej powierzchni, którymi są blachy stalowe. Kondensator ten jest chłodzony wodą przepływającą przez rury, dzięki czemu jego wydajność jest stosunkowa duża. Schładzanie par może odbywać się również przez wprowadzanie azotu do kondensatora. W przypadku gdy produktem ma być tlenek cynku, to pary cynku są spalane w powietrzu na ich ujściu z retorty. Otrzymane pyły ZnO wyłapuje się w cyklonie lub komorze osadczej, a następnie w odpylni workowej. Otrzymany produkt nosi nazwę „francuski tlenek", przy czym najczęściej otrzymuje się go wówczas, gdy stosujemy muflę a nie retortę.

8.3.5. Przerób materiałów cynkonośnych w piecach muflowych

Rysunek 8.9 pokazuje piec muflowy do przerobu cynkonośnych materiałów metalicznych.

Złom cynkowy jest ładowany do części topielnej, którą może być piec płomienny. Zgary są ściągane z powierzchni, a następnie są mielone i przesiewane celem wyodrębnienia części metalicznej. Roztopiony cynk z części topielnej pieca wpływa do części, w której następuje jego odparowanie. Cynk zawiera mało żelaza, ponieważ aluminium reaguje z żelazem i tworzy zgary składające się ze związku międzymetalicznego $FcAl_3$, który pływa po powierzchni metalu. Zgarniane zgary zawierają zazwyczaj 60–65% Zn i 2–3% Pb. Cynk jest ogrzewany przeponowo za pomocą palnika gazowego, przy czym jego pary są kondensowane lub utleniane do ZnO. Kadm podąża za cynkiem, natomiast miedź, aluminium i ołów pozostają w roztworze, co powoduje kumulację tych pierwiastków. Przy całkowitej pojemności pieca 40 ton, raz na tydzień spuszcza się do 10 ton pozostałego metalu i odlewa w postaci slabów, które sprzedaje się do odlewni ciśnieniowej stopów aluminiowych po około 0,7 USD /1 kg. Skład takich slabów jest bardzo różny i waha się w szerokich granicach: 10–30% Cu, 15–50% Zn, dopełnienie do 100% stanowi aluminium. Zawartość chromu nie powinna przekraczać 0,1%. Zawartość ołowiu może dochodzić do 1,5%, przy czym najlepiej jest, jeśli nie przekracza on 0,4%.



Rys. 8.9. Piec muflowy do otrzymywania tlenku cynku z metalicznych surowców wtórnych [8]

8.3.6. Przerób materiałów cynkonośnych w piecach typu Larvik

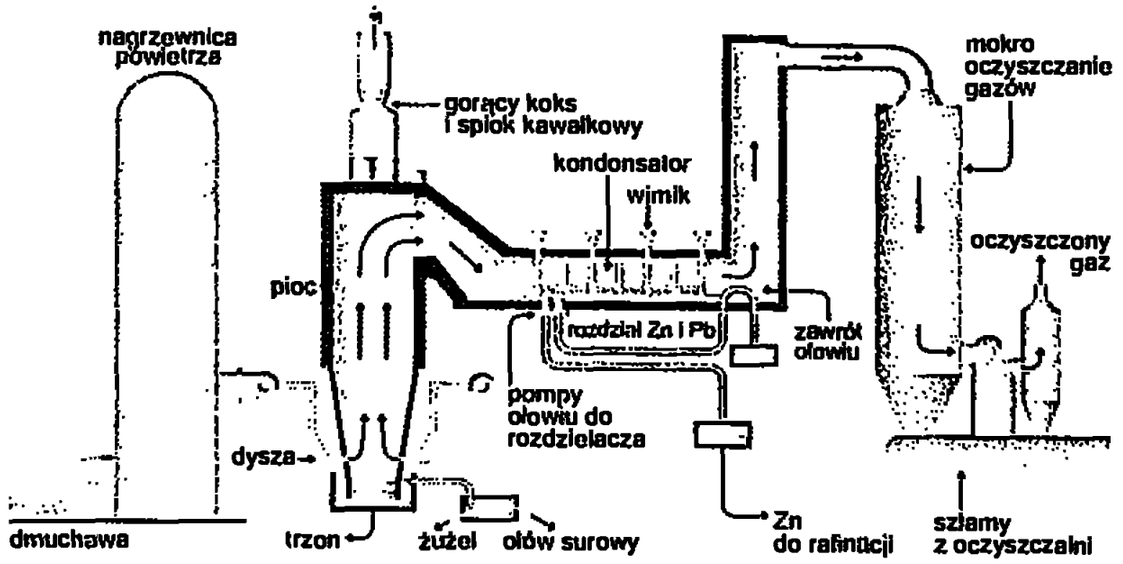
Piec ten charakteryzuje się znacznie większą wydajnością aniżeli piec muflowy, ponieważ jest wewnętrznie ogrzewany elektrycznie. Piec jest doskonale przystosowany do przerobu zgarów cynkowych o dużej zawartości żelaza ($FeZn_3$). Ciepło dostarczają elementy grzewcze wykonane z grafitu. Konsumpcja energii elektrycznej waha się w granicach 1400–2000 kWh/Mg Zn. Oznacza to, że sprawność energetyczna tego pieca jest około dwukrotnie wyższa aniżeli pieca muflowego. Pary metalu uchodzą do kolumny, w której następuje kondensacja ołowiu spływającego do kąpieli, gdzie tworzy warstwę dolną. Do wsadu zawierającego znaczne ilości żelaza dodaje się topniki, takie jak np. P_2O_5, dzięki czemu tworzy się stop Fe-P, który posiada niską temperaturę topienia i związku z tym można go odlewać w relatywnie niskich temperaturach.

8.3.7. Odzysk cynku z materiałów cynkonośnych w piecach ISP

Proces ISP był pierwotnie przeznaczony do otrzymywania cynku ze źródeł pierwotnych i ocenia się, że około 12% cynku i około 7% ołowiu jest wytwarzane za pomocą tej technologii. Obecnie pracuje na świecie 12 instalacji ISP, w tym także w Polsce (Miasteczko Śląskie). Technologii ISP używa się do otrzymywania cynku z:

- rud cynku,
- wsadów będących mieszaniną rud cynku i materiałów wtórnych,
- zbrykietowanych materiałów wtórnych.

Schematycznie instalację ISP ilustruje rysunek 8.10.



Rys. 8.10. Schemat instalacji procesu ISP

Do pieca ładuje się wsad podgrzany do temperatury około 750 °C, który może się składać ze spieku, brykietów wykonanych z odpadowych materiałów cynkonośnych, zawrotów oraz koksu. Koks jest spalany na poziomie dysz w podgrzanym do temperatury 950–1150 °C powietrzu. Utworzony CO wędruje w górę pieca i po drodze redukuje cynk, który w postaci pary przemieszcza się do kondensatora.

W górnej partii pieca szybowego dodawane jest powietrze (około 10% całkowitego dmuchu) potrzebne do spalenia części CO, co sprawia, że temperatura gazów procesowych wzrasta powyżej 1000 °C na wejściu do kondensatora. Wyższa temperatura gazów procesowych zapobiega reoksydacji par cynku.

W kondensatorze zachodzi absorpcja cynku przez rozbryzgiwany ołów. Cynk jest następnie oddzielany od ołowiu w wyniku obniżania temperatury stopu. Otrzymany cynk jest następnie rafinowany. W miarę wprowadzania coraz bardziej restrykcyjnych przepisów dotyczących ochrony środowiska, zakłady odzyskujące z surowców wtórnych metale nieżelazne były zmuszone do wprowadzania nowoczesnych technologii, które wymagały dużych nakładów inwestycyjnych. To sprawiło, że małe zakłady trudniące się recyklingiem zostały wyeliminowane z rynku. Technologia ISP pozwala przerabiać materiały wtórne przy zachowaniu wysokich standardów ochrony środowiska i równocześnie osiągać pozytywny wynik ekonomiczny. Znaczne ilości cynku znajduje się w pyłach stalowniczych, których składowanie jest drogie i dlatego są przerabiane celem odzysku cynku. Pierwszym etapem jest granulowanie mieszaniny pyłów i innych materiałów wtórnych, a następnie prażenie w piecach obrotowych w temperaturze 500 °C. Gorące granule są podawane na prasy walcowe, gdzie następuje formowanie brykietów bez udziału lepiszcza, które mogą stanowić część wsadu do pieca szybowego. Drugim sposobem jest dodawanie surowców wtórnych do rudy i otrzymywanie spieku, który jest następnie wsadowany do pieca szybowego. Niestety materiały wtórne zawierają bardzo często tlenki i chlorki metali alkalicznych, które przyczyniają się

do powstawania narostów w kanale łączącym piec szybowy z kondensatorem, co zaburza proces kondensacji par cynku. Z tego powodu musimy ograniczyć udział tych substancji Cl < 2%, K < 1%, Na < 0,8%.

M.I.M. Hüttenwerke Duisburg GmbH opracował metodę podawania materiałów cynkonośnych (pylów): po wysuszeniu, rozdrobnieniu i zmieszaniu ze zmielonym węglem są podawane dyszami do pieca szybowego. Tym sposobem podaje się tam około 50% wsadu, a dzięki wysokiej temperaturze procesu (około 2000 °C) całkowitemu rozkładowi ulegają związki organiczne, co zapobiega tworzeniu się dioksyn. Tabela 8.8 podaje przykładowy skład materiałów wtórnych przerabianych w tej instalacji w formie brykietów formowanych na gorąco lub pylów wdmuchiwanych przez dysze do pieca.

Tabela 8.8

Skład materiałów wtórnych wykorzystywanych do produkcji cynku w procesie ISP (M.I.M. Hüttenwerke Duisburg GmbH) [5]

Składnik	Keki – piec[1] Cupola	Pyły – przemysł miedziowy	Pyły – piec Cupola	Pyły – piec elektryczny łukowy	Pyły ołowiowe	Tlenki cynkowo-ołowiowe	Odpady z ługowania neutralnego
Zn	31	43	31	23	2	44	18
Pb	3	20	0,1	1,3	68	15	7
Cu	20	0,1	–	0,1	–	0,4	1,6
C	11	0,6	5	2	2	0,6	0,2
FeO	10	0,6	23	35	5	4	33
MnO	2	–	0,6	4	3	0,5	0,5
CaO	2,5	0,7	3	8	3	1,4	2
Al_2O_3	2,5	0,2	2,7	0,7	0,3	0,6	2
SiO_2	15	1	13	1	–	1	3
Na_2O	1,8	1	0,6	0,6	0,5	1	0,2
K_2O	1,0	–	0,7	1	0,2	2	0,3
Cl	0,4	5	0,5	0,6	0,2	4	–
H_2O	45	0,3	0,4	10,6	10,4	1,8	30
S	–	1	–	0,4	1	–	18
–	(***)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(**)

(*) – materiały wprowadzone do pieca przez dysze
(**) – materiały spiekane na taśmie spiekalniczej
(***) – materiały brykietowane na gorąco
piec [1] Cupola – piec używany w odlewniach jest opalany gazem

Także w Polsce (Miasteczko Śląskie) pyły cynkowe są podawane do pieca szybowego za pomocą dyszy.

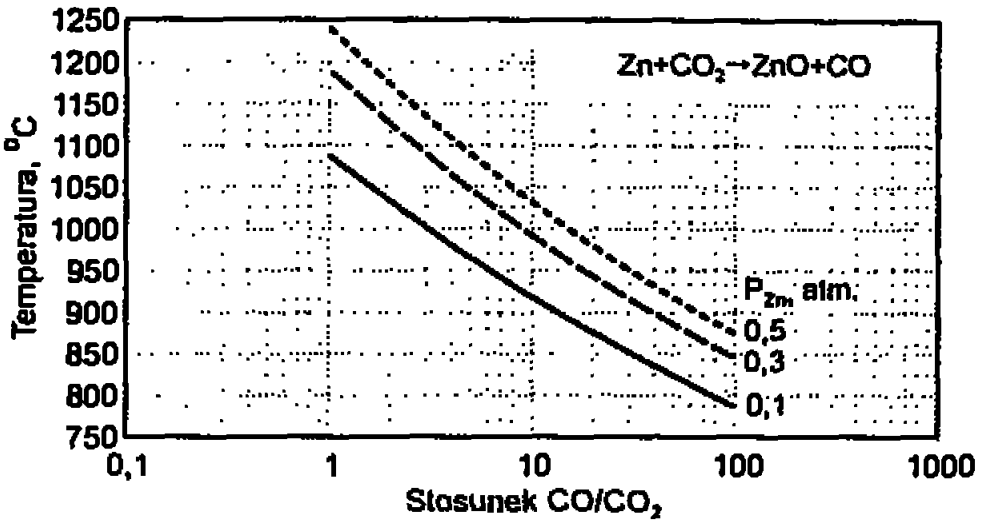
8.3.8. Kondensacja par cynku na rozbryzgiwanym ołowiu

Rozwiązanie problemu kondensacji par cynku podał L.J. Derham i jego rozwiązanie jest chronione patentem (British Patent 572961). Rozwiązanie to polega na kondensacji par cynku na kropelkach rozbryzgiwanego ołowiu o temperaturze nieco powyżej temperatury krzepnięcia cynku.

W tych warunkach pary cynku mogą zostać schłodzone zanim reakcja ich reoksydacji mogłaby zajść w znaczącym stopniu:

$$Zn_{(g)} + CO_2 = ZnO + CO \tag{8.16}$$

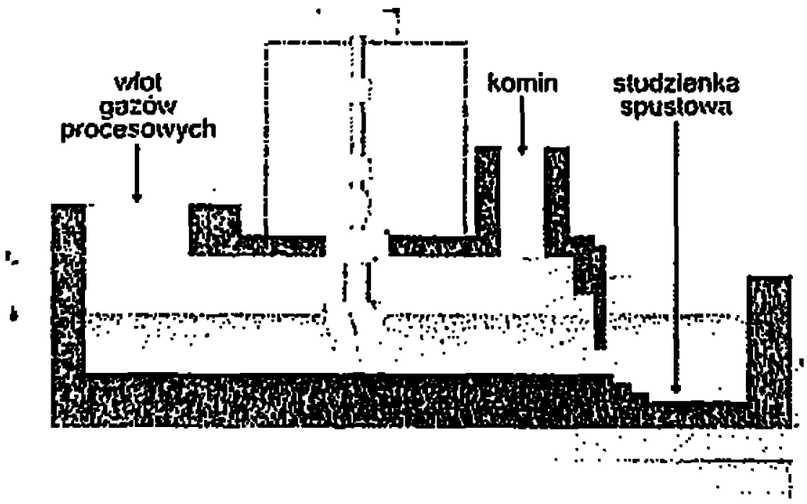
Obliczenia termodynamiczne wskazują, że możemy zmarginalizować skutki tej reakcji, jeśli stosunek CO/CO_2 będzie odpowiednio duży (>10). Rysunek 8.11 ilustruje zależność temperatury początku reakcji reoksydacji od stosunku CO/CO_2 oraz ciśnienia par cynku.



Rys. 8.11. Zależność temperatury początku procesu reoksydacji par cynku od stosunku CO/CO_2 oraz ciśnienia parcjalnego cynku [9]

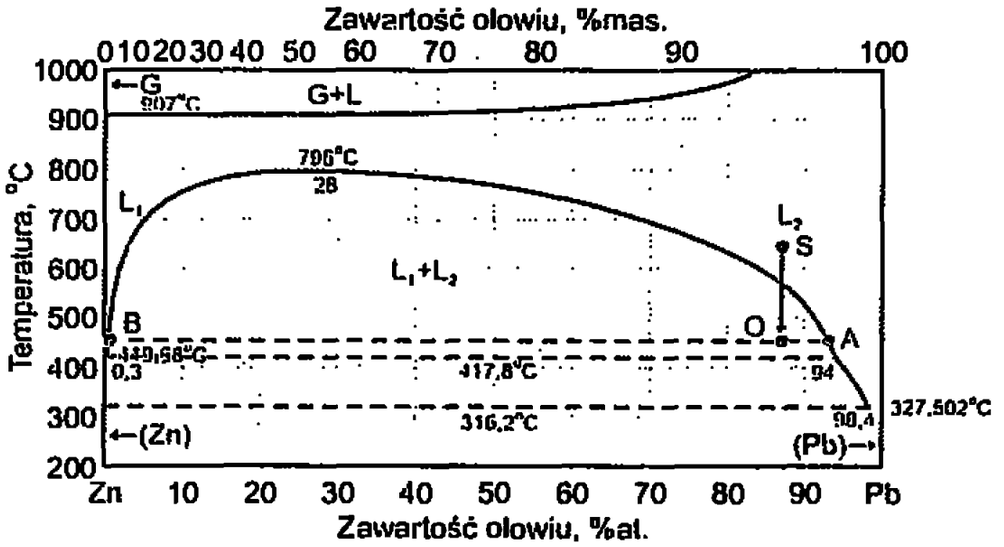
Gazy procesowe opuszczające piec szybowy są wprowadzone do kondensatora, w którym ołów jest rozbryzgiwany, tworząc mgłę składającą się z drobnych kropelek, na których kondensują pary cynku. Rysunek 8.12 ilustruje przekrój kondensatora cynku.

Dzięki rozpuszczaniu się cynku w ołowiu reoksydacja par jest ograniczona jeszcze w większym stopniu. Następnie po wycofaniu ołowiu z kondensatora i oziębieniu go do temperatury nieco powyżej 420 °C otrzymuje się rozdzielenie stopu na prawie czysty ołów i prawie czysty cynk. Ołów jest zawracany do kondensatora, natomiast cynk po oczyszczeniu jest już produktem finalnym.



Rys. 8.12. Przekrój kondensatora par cynku [10]

Rysunek 8.13 ilustruje układ podwójny Pb-Zn, którego właściwości zostały w tak twórczy sposób wykorzystane. W przypadku temperatury i składu danych punktem „S" mamy jednorodną ciecz. Jeśli obniżymy temperaturę stopu np. do punktu „O", to otrzymamy dwie ciecze: jedną o składzie danym punktem „A", a drugą o składzie danym punktem „B". Ciecz „A" będzie stopem ołowiu i niewielkiej ilości cynku i utworzy dolną warstwę z uwagi na większy ciężar właściwy. Natomiast ciecz „B" będzie prawie czystym cynkiem z niewielkim dodatkiem ołowiu. Z uwagi na mniejszy ciężar właściwy, stop „B" będzie tworzył górną warstwę. Masa stopu „A" będzie proporcjonalna do długości odcinka OB, a masa stopu „B" będzie proporcjonalna do długości odcinka OA.



Rys. 8.13. Układ równowagi Zn-Pb

8.4. Nowe procesy do odzysku cynku z materiałów odpadowych

W ostatnich latach pojawiło się wielu nowych rozwiązań technologicznych przerobu materiałów cynkonośnych. Większość z nich to instalacje pilotowe, których celem jest ustalenie optymalnych parametrów proponowanych technologii.

8.4.1. Proces ENVIROPLAS

Firma MINTEK opracowała proces ENVIROPLAS™ [9], dzięki któremu można produkować cynk z różnych materiałów odpadowych. Proces polega na redukcji za pomocą węgla różnych tlenków metali (np. NiO, Cr_2O_3 i ZnO) w elektrycznym piecu łukowym w temperaturze 1400–1600 °C. W procesie można przerabiać następujące materiały:

- pyły z pieców elektrycznych (EAF),
- żużle cynkowe z procesu szybowego (ISP),
- spieki otrzymane ze szlamów cynkowych po ługowaniu.

Mimo że wymienione powyżej materiały zachowują się w procesie bardzo podobnie, to ich przygotowanie różni się między sobą. Żużle cynkowe mogą być stosowane bezpośrednio w formie ciekłej, przy czym mogą być pobierane z pieca pośredniego. Natomiast z pyłów musimy najpierw usunąć chlorowce, po czym należy przeprowadzić ich aglomerację, a następnie wysuszyć przed załadunkiem do pieca.

Próby przeprowadzone w latach 1994–1995 polegały na przerobie około 1000 ton żużli cynkowych o składzie podanym w tabeli 8.9.

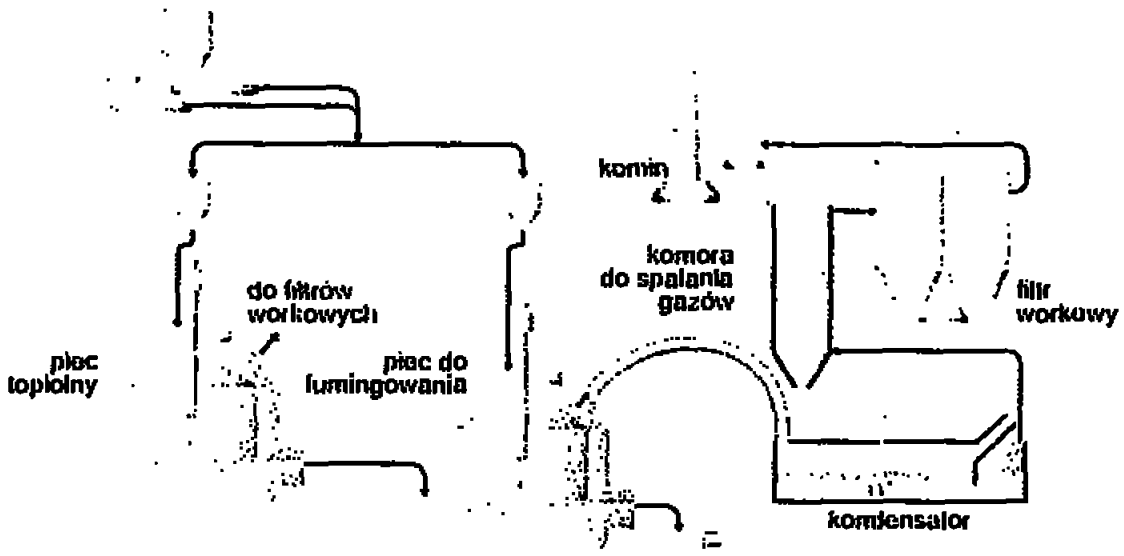
Tabela 8.9

Typowy skład przerabianych żużli

Składnik żużla	Udział, % mas.
SiO_2	25
CaO	20
ZnO	14
PbO	3
FeO	25

Schemat instalacji do procesu ENVIROPLAS pokazuje rysunek 8.14. Instalacja składa się z dwóch pieców plazmowych, układu zasilania wsadem, kondensatora ISP, komory spalania gazów i układu oczyszczania gazów. Pyły są topione w pierwszym piecu, przy czym otrzymany żużel przepływa do drugiego pieca, w którym odbywa się

proces fumingowania (przepuszczanie gazu redukcyjnego przez żużel). Piec topielny ma kształt cylindra zakończonego stożkowym sklepieniem, który jest na końcu spłaszczony. Wewnętrzna średnica pieca wynosiła 2 m, a zewnętrzna 2,5 m, przy czym piec jest wyłożony kształtkami chromitowo-magnetyzowymi. Pancerz pieca jest chłodzony wodą natryskowo. Piec topielny i piec do fumingowania są połączone korytem, którym transportuje się żużel. Piec do fumingowania jest połączony z kondensatorem par cynku ISP (w zmniejszonej skali), w którym pary cynku wraz z innymi gazami są chłodzone za pomocą rozbryzgiwanego ołowiu. Cynk rozpuszcza się w zdyspergowanym ciekłym ołowiu, co znakomicie minimalizuje proces reoksydacji par cynku. Układ oczyszczania gazów znajduje się za kondensatorem i składa się z komory dopalania gazów, układu schładzania gazów, odpylni workowej, wentylatora i komina do odprowadzania gazów procesowych.



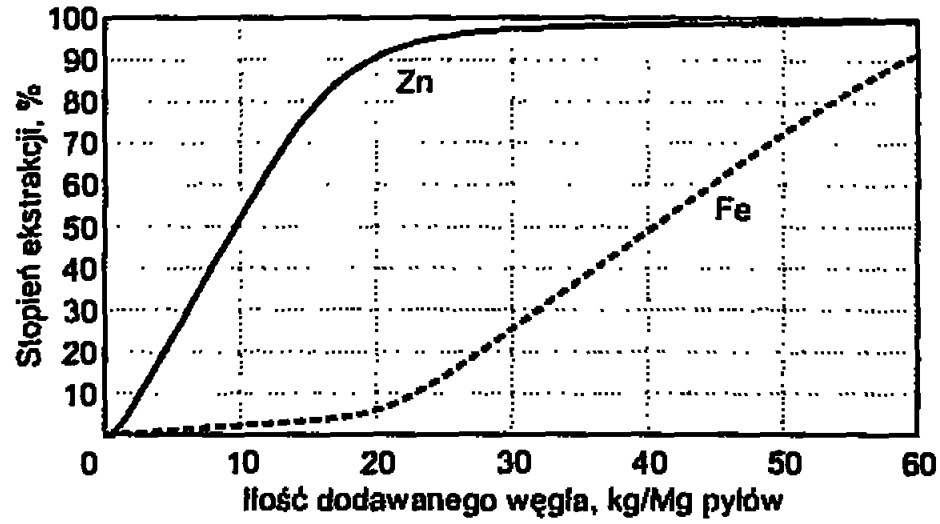
Rys. 8.14. Schemat instalacji pilotowej do przerobu pyłów z pieców elektrycznych [9]

Najważniejszymi parametrami w przypadku pieca redukcyjnego są ilość zużytego węgla lub koksu na tonę żużla oraz temperatura procesu. W praktyce dobiera się taką ilość węgla, aby ekstrakcja cynku i ołowiu przekraczała 90% przy minimalnej redukcji tlenku żelaza. Jeśli dodatek węgla do wsadu będzie wynosił około 20 kg/1 tonę żużla, to wówczas ekstrakcja cynku będzie większa od 90%, natomiast ilość zredukowanego żelaza będzie minimalna, co uwidacznia rysunek 8.15.

Zaletą tak prowadzonej selektywnej redukcji jest oszczędność zużywanej energii i generowanie mniejszej ilości CO. W konsekwencji układ odpylania gazów może być mniejszy. Jednakże sprawa jest bardziej skomplikowana, ponieważ zbyt mały stosunek CO/CO_2 może spowodować prawie całkowitą reoksydację par cynku. Temperatura procesu powinna być utrzymywana na poziomie 1450 °C, aby w znaczącym stopniu wyredukować cynk i ołów z przerabianych żużli oraz aby powstające mimo wszystko żelazo można było spuścić z pieca. W wyższych temperaturach wzrasta bardzo silnie

zapotrzebowanie procesu na energię oraz na znaczeniu zyskują różnego rodzaju reakcje uboczne, takie jak parowanie magnezu i formowanie się tlenku krzemu(II) (SiO), co stwarza poważne problemy z korozją wymurówki pieca. Po procesie fumingowania żużel odpadowy zawierał 1,5–2% ZnO i 0,2% PbO, przy czym testy TCLP nie wykazały przekroczeń dopuszczalnych norm (w przypadku USA). Otrzymano około 20 ton cynku surowego, który został skondensowany w kondensatorze ISP. Zawartość cynku w żużlu odpadowym zależy w dużym stopniu od jego temperatury oraz ilości koksu (węgla) dodawanego do procesu.

Rysunek 8.16 pokazuje schemat takiego procesu. Szybkość odpędzania par cynku z żużla była rzędu 40–60 kg/h/m^2.



Rys. 8.15. Wpływ ilości dodawanego węgla na stopień redukcji cynku i żelaza w procesie ENVIROPLAS [9]

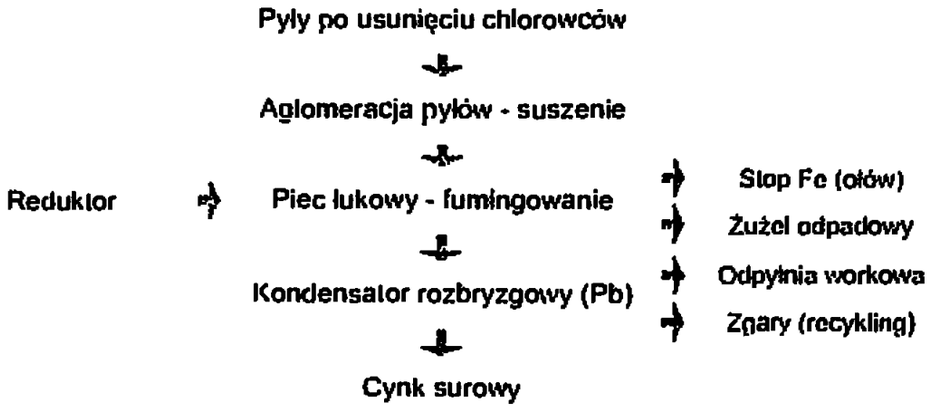
Rys. 8.16. Schemat procesu przerobu żużli cynkowych [11]

Z jednej tony przerabianego żużla otrzymano 850 kg żużla odpadowego, 50 kg cynku metalicznego, 45 kg zgarów kondensatorowych oraz 10 kg pyłów. Zgary kondensatorowe zawierały około 60% Pb i 16% cynku głównie w formie tlenków. Oczekuje się, że dopracowanie procesu kondensacji zmniejszy ilość powstających tam zgarów. Wydajność kondensatora była relatywnie niska 70–80%, co jest normą przy użyciu jednego rotora do rozbryzgiwania ołowiu. Całkowity uzysk cynku wyniósł 60–70%, co jest wynikiem dość dobrym przy całkowitym braku zawrotów materiałowych. Wydajność procesu fumingowania cynku wynosiła 120–180 kg/h, co w odniesieniu do powierzchni 1 m^2 wynosi 40–60 kg/(h·m^2). Ustalono, że optymalna temperatura pieca topielnego wynosiła około 1500 °C, natomiast temperatura spuszczanego żużla odpadowego winna wynosić około 1450 °C.

8.4.2. Wyniki badań pilotażowych nad przerobem pyłów cynkonośnych z pieców łukowych za pomocą technologii ENVIROPLAS

W początkowym okresie przerabiano pyły zawierające chlorowce. Temperatura żużla odpadowego wahała się w granicach 1450–1530 °C, przy czym zawierał on około 0,6% ZnO i 0,05% PbO. Stopień odzysku cynku był wysoki i wyniósł 98%, przy czym pyły zawierały 70,3% ZnO, 5,9% PbO, 3,1% Fe_2O_3 oraz 4,2% Cl i 1,2% F. Obawiano się, że przy dużych zawartościach chlorowców, proces kondensacji może być zakłócany przez tworzenie się dużej ilości zgarów. Z tego powodu w dalszych próbach z pyłów usuwano chlorowce, a następnie pyły były suszone i spiekane w temperaturze 500–600 °C w piecu obrotowym. Dzięki tym wstępnym operacjom osiągnięto powiększenie szybkości fumingowania do 150–200 kg Zn/h, przy czym temperatura procesu wynosiła 1450–1500 °C. Niestety efektywność procesu kondensacji była niska (28–68%) i nie stwierdzono przyczyny takiego stanu rzeczy.

Schemat procesu prezentuje rysunek 8.17.



Rys. 8.17. Schemat procesu przerobu pyłów cynkonośnych z pieca łukowego [11]

W końcowym etapie badań przerobiono około 50 ton pyłów, które po usunięciu chlorowców poddano aglomeracji. Uzyskany aglomerat wsadowano do łukowego pieca elektrycznego. Skład aglomeratu podaje tabela 8.10.

Tabela 8.10

Zawartość niektórych składników w aglomeracie uzyskanym z pyłów (EAF) [11]

Składnik aglomeratu	Udział wagowy, % mas.
ZnO	22,6
PbO	1,4
Fe_2O_3	51,5

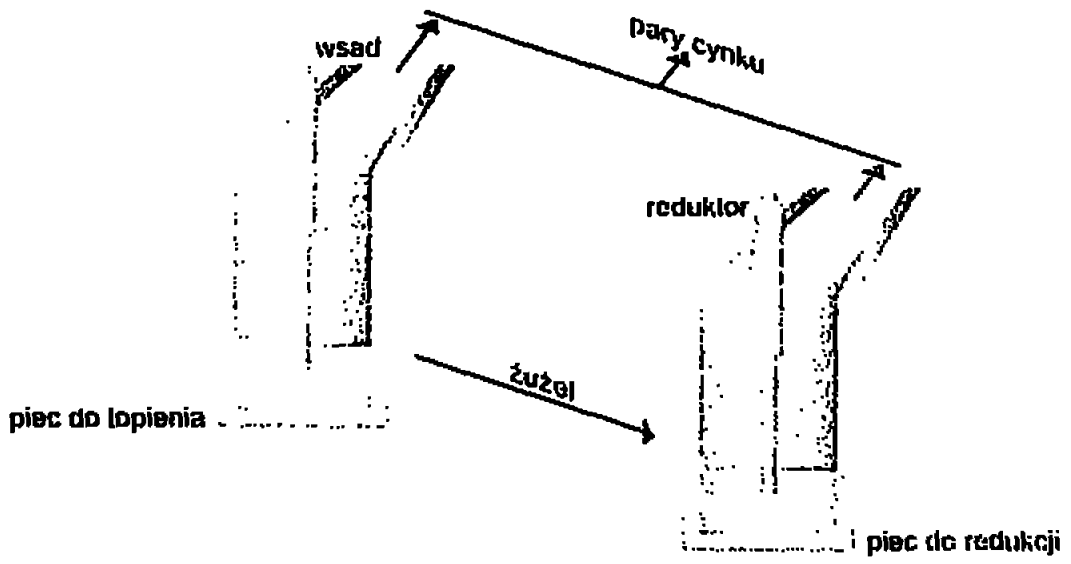
Zawartość tlenku cynku i tlenku ołowiu w żużlu odpadowym kształtowała się odpowiednio na poziomie < 1% dla ZnO i < 0,1% dla PbO. Otrzymany cynk odpowiadał wszystkim wymaganiom produktu handlowego. Z jednej tony aglomeratu otrzymano: 658 kg żużla, 60 kg metalu z pieca przejściowego, 148 kg cynku handlowego, 93 kg zgarów kondensatorowych oraz 7 kg pyłów. Całkowita ekstrakcja cynku była wysoka i wynosiła 96,7%, natomiast sprawność kondensacji wyniosła około 83%. Zużycie energii na tonę aglomeratu wyniosło 950 kWh.

8.4.3. Proces Ausmelt

Proces ten został opracowany w australijskim instytucie CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Council). Instalacja pilotowa do tego procesu została zbudowana w Colorado School of Mines Institute i po wykonaniu prób w roku 1995 została zatrzymana ze względu na niskie ceny cynku. Proces Ausmelt prowadzony jest w dwóch reaktorach (rys. 8.18), przy czym surowcem do tego procesu jest pył z łukowego pieca elektrycznego (EAF), który zawiera znaczne ilości cynku. Pyły cynkonośne i topniki są mieszane i aglomerowane celem obniżenia ilości pyłów unoszonych przez gazy technologiczne, a następnie podawane z węglem w kawałkach do pierwszego pieca. Pył węglowy (gaz lub olej) i wzbogacony w tlen dmuch (około 40% O_2) są wdmuchiwane do ciekłego żużla przez dyszę. Pierwszy reaktor Ausmelt jest używany wyłącznie jako piec topielny i temperatura procesu wynosi 1250–1350 °C. Węgiel kawałkowy jest dodawany po to, aby zapewnić wysoką redukcyjność atmosfery pieca i ułatwić redukcję cynku, który w postaci pary uchodzi z pieca.

Pary cynku są następnie utleniane (reoksydacja) i wraz z drobinami srebra, arsenu, kadmu oraz związkami chloru opuszczają piec, przy czym są wyłapywane w odpylniach workowych. Ciekły żużel z pierwszego pieca w sposób ciągły zasila piec redukcyjny, gdzie zachodzi dalsza redukcja cynku. Piec pracuje w temperaturze 1400 °C celem uzyskania lepszego odpędzenia cynku. Jako reduktora używa się w tym piecu węgla. Podobnie jak w pierwszym piecu, pary cynku ulegają reoksydacji i ZnO jest

wyłapywany w odpylniach workowych. Żużel z procesu zawiera dużo tlenku żelaza i po granulacji jest składowany, ponieważ testy jego ługowalności nie wykazują przekroczeń metali ciężkich.



Rys. 8.18. Układ pieców w procesie Ausmelt [11]

Tabela 8.11 podaje szacunkowe ilości produktów procesu Ausmelt przy założonej ilości przerabianych pyłów cynkonośnych wynoszącej 90 000 Mg/rok. W obliczeniach założono, że przerabiane pyły zawierają średnio: 20% Zn, 2,5% Pb, 30% Fe, 4% SiO_2 i 6% wilgoci.

Tabela 8.11

Szacunkowe ilości poszczególnych produktów w procesie Ausmelt przy przerobie 90 000 Mg pyłów cynkonośnych [11]

	Proces topienia Pyły	Proces redukcji Pyły	Uzysk w pyłach, %	Żużel odpadowy
Mg/rok	18 400	3 800	–	70 000
Cynk, %	70	>75	98	<0,5
Ołów, %	10	<5	96	0,1
Żelazo, %	<1	<1	–	36
Chlorowce, %	<2	<2	85	–

8.4.4. Proces IBDR-ZIPP

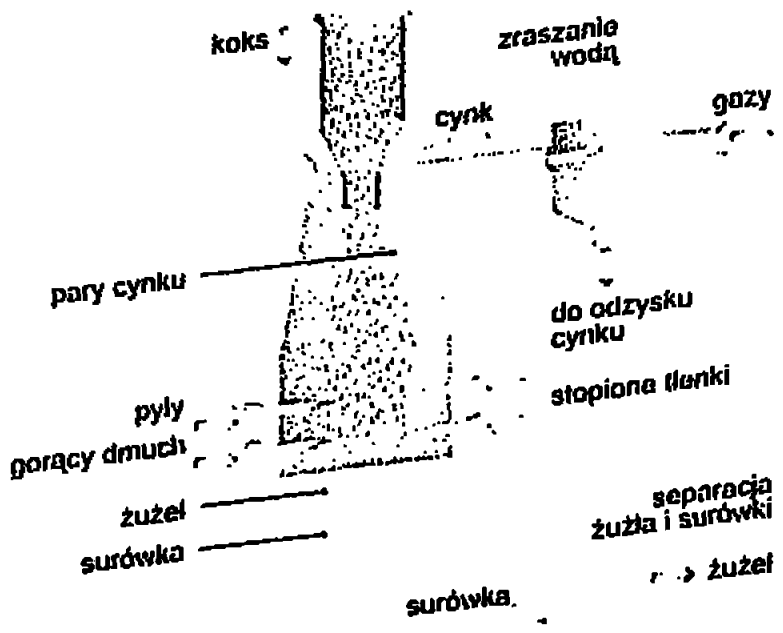
Proces IBDR-ZIPP (The Iron Bearing Dust Recovery-Zinc Iron Plasma Project) jest procesem wykorzystującym piec szybowy z palnikiem plazmowym i został sprawdzony w skali pilotażowej [11]. Natomiast w skali przemysłowej była planowana budo-

wa takiego zakładu w Kanadzie (Hamilton, Ontario), przy czym jego uruchomienie było przewidywane na rok 1996, ale budowa została wstrzymana z uwagi na niskie ceny cynku.

Proces ten polega na wsadowaniu do pieca szybowego brykietów wykonanych z pyłów cynkonośnych razem z koksem i topnikami. Palniki plazmowe ogrzewają wsad. Gaz do utworzenia plazmy jest podawany pomiędzy elektrody, do których jest podłączone źródło prądu o wysokim napięciu. Cynk i ołów przechodzą do gazów, które po utlenieniu są wyłapywane za pomocą filtrów workowych. Otrzymane pyły są myte, a następnie kierowane do elektrolizy z roztworu sody kaustycznej (NaOH), dzięki czemu otrzymuje się proszek cynku o wysokiej czystości. Pyły cynku są następnie topione w piecu elektrycznym, a otrzymany metal odlewany w postaci wlewków cynku o wysokiej czystości. Oprócz cynku otrzymuje się surówkę żelaza, którą można sprzedać. Żużle z tego procesu mają postać szklistą i dzięki temu można je składować, bo przechodzą pomyślnie wszelkie testy ługowalności.

8.4.5. Proces Kawasaki

Kawasaki Steel Corporation (Japonia) rozważało budowę instalacji do przerobu pyłów cynkonośnych z łukowych pieców elektrycznych (EAF) [11]. Pyły cynkowe miały być przerabiane w reaktorze typu STAR (STainless-steel Advanced Reactor) w ilości 70–100 Mg na dzień, przy czym przewidywano uruchomienie tej instalacji na rok 1999. Rysunek 8.19 ilustruje reaktor Kawasaki do przerobu pyłów cynkonośnych z łukowych pieców elektrycznych do przetopu stali (EAF). Obecnie funkcjonuje tylko instalacja pilotażowa.



Rys. 8.19. Piec do przerobu pyłów firmy Kawasaki [11]

Koks do pieca o wysokości 10 m jest ładowany od góry, natomiast tlen jest podawany do pieca przez dysze zamontowane w dwóch rzędach. Spalający się koks tworzy dwie strefy o bardzo wysokiej temperaturze. Pyły są wdmuchiwane do pieca dyszami usytuowanymi powyżej górnego rzędu dysz tlenowych, co sprawia, że osiągając temperaturę około 1650 °C ulegają niemal natychmiastowemu stopieniu. Stopione pyły przepływają przez warstwę palącego się koksu, aby następnie znaleźć się w drugiej strefie bardzo wysokiej temperatury. Pod wpływem wysokiej temperatury i redukcyjnej atmosfery następuje redukcja tlenków cynku, żelaza oraz utworzenie się fazy żużlowej. Utworzony żużel oraz żelazo przemieszczają się na dół pieca gdzie następuje ich ostateczny rozdział. Żelazo jest spuszczane z pieca przez zamknięcie syfonowe. W tym czasie powstające gazy procesowe razem z parami cynku przemieszczają się w górę pieca (gdzie zachodzi ich częściowa reoksydacja), przy czym po opuszczeniu pieca Zn i ZnO są wyłapywane w odpylni mokrej. Otrzymany koncentrat zawiera 60% cynku i może być materiałem wsadowym w procesach otrzymywania tego metalu. Ponieważ w procesie możemy użyć koksu odpadowego, koszt uzysku koncentratu cynku jest nieco mniejszy. Przy uwzględnieniu cen żelaza oraz gazu okazuje się, że koszt przerobu pyłów w tym reaktorze jest o 40% niższy niż w metodzie konwencjonalnej.

8.5. Modelowanie procesu fumingowania żużli zawierających cynk

Fumingowanie żużli zawierających cynk i ołów jest powszechnie praktykowane w przemyśle, przy czym celem tego procesu jest odzysk cynku i ołowiu oraz otrzymanie żużli odpadowych nadających się do składowania. Jak już wspomniano wcześniej, proces polega na wdmuchiwaniu do żużla mieszaniny powietrza i reduktora, którym może być sproszkowany węgiel lub olej [12]. Ilość powietrza jest tak dobrana, aby powstające w wyniku niepełnego spalania gazy procesowe były silnie redukujące. Powstające CO redukuje cynk, który w postaci pary będzie unoszony z pieca:

$$(ZnO)_{żużel} + CO = Zn_{(g)} + CO_2 \qquad (8.17)$$

Dane przemysłowe wskazują, że powyższa reakcja jest bliska stanowi równowagi. Przy osiągnięciu równowagi żużel–gaz, szybkość usuwania cynku z żużla jest największa.

Oprócz cynku w skład fazy gazowej będą wchodzić inne gazy oraz pary ołowiu (N_2, CO, CO_2, Pb). Natomiast składniki żużla można podzielić na dwie grupy. Do pierwszej grupy zaliczymy takie składniki jak: ZnO, FeO, Fe_2O_3 i PbO, które podczas fumingowania będą brały udział w procesie. Natomiast do drugiej grupy zaliczamy te składniki (SiO_2, Al_2O_3, MgO, MnO, CaO,...), które nie biorą bezpośredniego udziału w procesie fumingowania. Ponadto można założyć, że współczynniki aktywności pod-

stawowych składników żużla nie ulegają zmianie z uwagi na fakt, że jego skład zmienia się w niewielkim stopniu w trakcie procesu. Do opisu procesu wystarczy rozpatrzyć równowagę następujących reakcji:

$$(ZnO)_{żużel} + CO = CO_2 + Zn_{(g)} \tag{8.18}$$

$$(PbO)_{żużel} + CO = CO_2 + Pb_{(g)} \tag{8.19}$$

$$(Fe_2O_3)_{żużel} + CO = 2(FeO)_{żużel} + CO_2 \tag{8.20}$$

$$C + CO_2 = 2CO \tag{8.21}$$

Wdmuchiwana do żużla mieszanina powietrza i sproszkowanego węgla wprowadza do pieca takie pierwiastki jak: C, O, N i bardzo małe ilości siarki (której obecność możemy pominąć) z określoną szybkością. Wprowadzony węgiel i azot opuszcza żużel w gazach procesowych, stąd na podstawie bilansu masy, w gazach procesowych stosunek węgla do azotu można obliczyć z zależności:

$$\left(\frac{n_C}{n_{N_2}}\right)_{wejście} = \left(\frac{n_{CO} + n_{CO_2}}{n_{N_2}}\right)_{gazy\ procesowe} \tag{8.22}$$

gdzie: n_C, n_{N_2}, n_{CO}, n_{CO_2}, – liczby moli C, N_2, CO i CO_2.

Ciśnienia parcjalne gazów są składowymi ciśnienia ogólnego w układzie, co sprowadza się do równania:

$$x_{N_2} + x_{CO} + x_{CO_2} + x_{Zn} + x_{Pb} = 1 \tag{8.23}$$

gdzie:

$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ – ułamek molowy składnika "i" w fazie gazowej,

n_i – liczba moli składnika „i" w fazie gazowej.

Dodatkowe równania wynikają z bilansu masy w przypaku cynku, ołowiu i tlenu:

– bilans cynku

$$n^0_{Zn(żużel)} = n^{(g)}_{Zn} + n^{(t)}_{Zn(żużel)} \tag{8.24}$$

gdzie:

$n^0_{Zn(żużel)}$ – początkowa liczba moli cynku w żużlu,

$n^{(g)}_{Zn}$ – liczba moli cynku, który został odpędzony do fazy gazowej w czasie „t",

$n^{(t)}_{Zn(żużel)}$ – liczba moli cynku w żużlu po czasie „t" od początku lumingowania.

– bilans ołowiu

$$n^{0}_{Pb(żużel)} = n^{(g)}_{Pb} + n^{(t)}_{Pb(żużel)} \tag{8.25}$$

gdzie:

$n^{0}_{Pb(żużel)}$ – początkowa liczba moli ołowiu w żużlu,

$n^{(g)}_{Pb}$ – liczba moli ołowiu, która przeszła do fazy gazowej,

$n^{(t)}_{Pb(żużel)}$ – liczba moli ołowiu zawartego w żużlu po czasie „t" od początku procesu.

– bilans tlenu

$$3n^{0}_{Fe_2O_3} + n^{0}_{ZnO} + n^{0}_{PbO} + n^{0}_{FeO} = 3n^{t}_{Fe_2O_3} + n^{t}_{ZnO} + n^{t}_{PbO} + n^{t}_{CO} + 2n^{t}_{CO_2} + n^{t}_{FeO} \tag{8.26}$$

gdzie:

$n^{0}_{Fe_2O_3}, n^{0}_{FeO}, n^{0}_{ZnO}, n^{0}_{PbO}$ – początkowa liczba moli Fe_2O_3, FeO, ZnO i PbO w żużlu,

$n^{t}_{Fe_2O_3}, n^{t}_{FeO}, n^{t}_{ZnO}, n^{t}_{PbO}$ – liczba moli Fe_2O_3, FeO, ZnO i PbO w żużlu po czasie „t" od początku procesu,

$n^{t}_{CO}, n^{t}_{CO_2}$ – liczba moli CO i CO_2 wydzielona w czasie „t" od początku procesu.

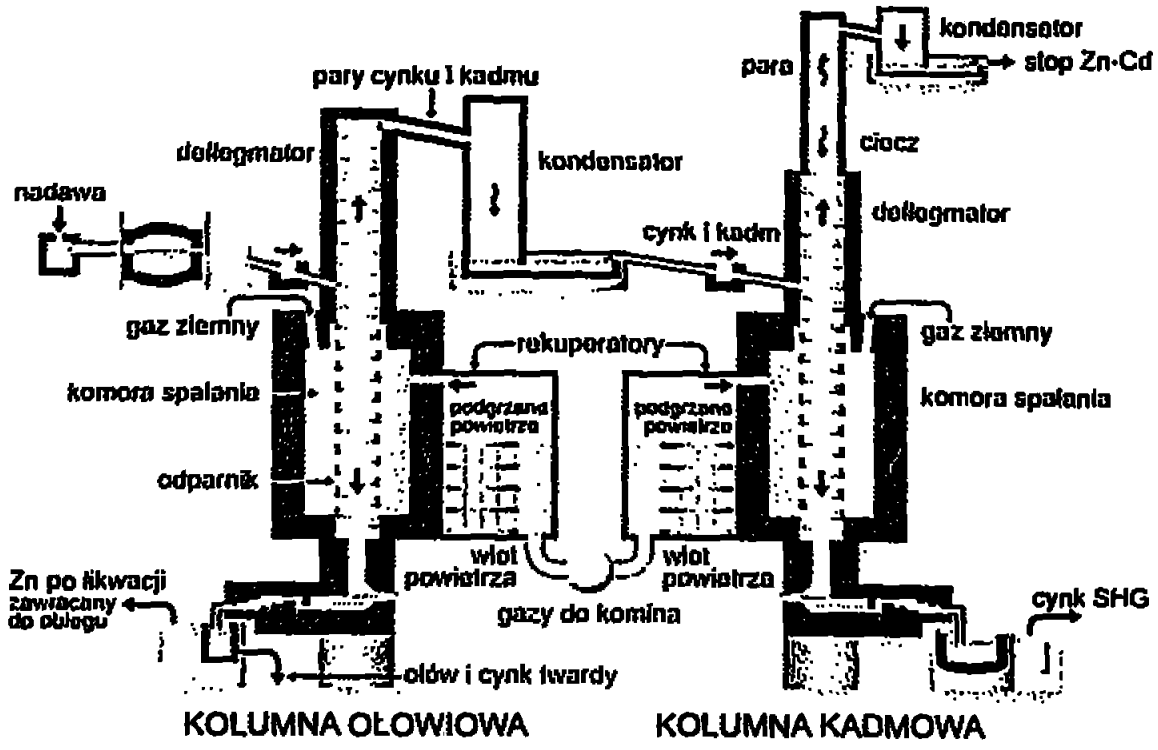
Jeśli odpędzany cynk i ołów będą utleniane w fazie gazowej za pomocą dodatkowo wprowadzanego powietrza, to należy to w bilansach cynku, ołowiu i tlenu uwzględnić.

Równania (8.22)–(8.26) oraz stałe równowag dla reakcji (8.18)–(8.21) pozwalają na wyznaczenie składu fazy gazowej i żużlowej w dowolnym okresie przebiegu procesu. Obliczenia modelowe [12] pokazały, że zwiększenie intensywności podawanego reduktora (węgla), zwiększa ilość usuniętego cynku i ołowiu. Z drugiej strony z praktyki przemysłowej wynika, że zbyt duża szybkość podawania węgla może prowadzić do powstawania mikrowybuchów, obniżenia temperatury na skutek zwiększenia intensywności zachodzenia reakcji Boudouarda, redukcji FeO do metalicznego żelaza. Wszystkie te czynniki zaburzają stabilność procesu. Zastosowanie podgrzanego dmuchu daje również powiększenie intensywności odpędzenia cynku z żużla.

8.6. Rafinacja cynku

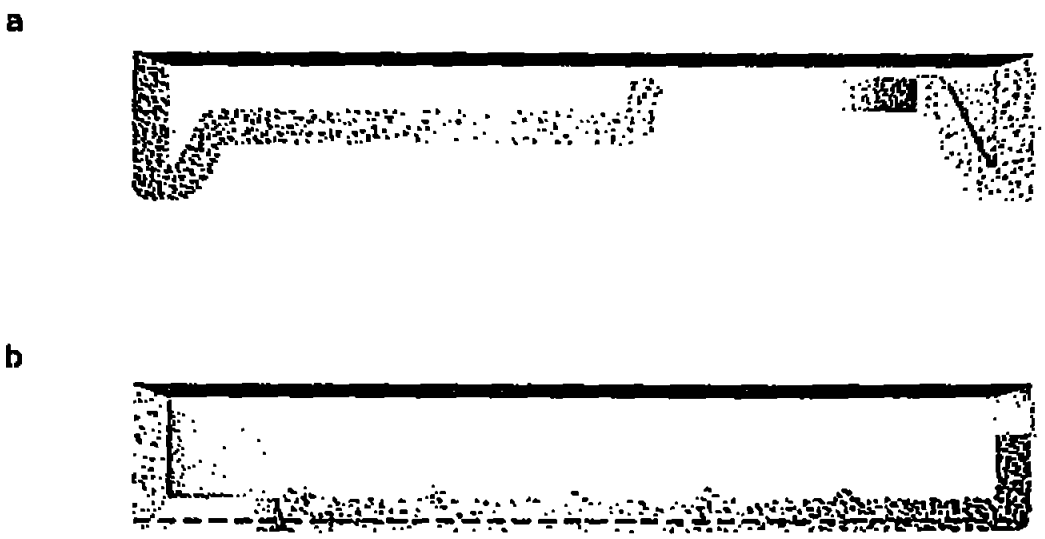
Cynk produkowany z surowców pierwotnych i wtórnych za pomocą metod pirometalurgicznych jest zanieczyszczony i musi być rafinowany, aby był materiałem w pełni użytecznym. Proces rafinacji cynku prowadzi się w kolumnach rektyfikacyjnych New Jersey. Rysunek 8.20 ilustruje kolumny rektyfikacyjne do rafinacji cynku

otrzymywanego ze źródel pierwotnych. W pierwszej z nich oddziela się od cynku ołów, a w drugiej kadm, który zazwyczaj towarzyszy rudom cynku. W przypadku rafinacji cynku otrzymanego ze źródel wtórnych wystarczylaby tylko jedna kolumna.



Rys. 8.20. Kolumny rektyfikacyjne New Jersey do destylacji cynku

Każda kolumna składa się z półek (rys. 8.21) szczelnie ułożonych jedna nad drugą, przy czym następna półka jest odwrócona w stosunku do poprzedniej o 180° w taki sposób, że metal przepływa przez kolumnę po torze zygzakowatym.



Rys. 8.21. Kształt półek w kolumnie rektyfikacyjnej: a) w odparowniku; b) w deflegmatorze

Cynk po stopieniu w piecu jest podawany do górnej części kolumn, której dolna część jest ogrzewana do temperatury 1100 °C za pomocą spalanego gazu ziemnego. Spływający z góry metal podgrzewa się i osiąga temperaturę wrzenia cynku. Powstałe pary cynku i kadmu przemieszczają się do góry w przeciwprądzie do spływającego metalu i przedostają się do nicopalanej części kolumny (deflegmatora). W konsekwencji spływający ku dołowi metal będzie coraz uboższy w cynk, przy czym koncentracja ołowiu, miedzi, żelaza oraz innych metali o wyższej od cynku temperaturze wrzenia będzie się zwiększała. Metal ten będzie się gromadzić w zbiorniku, gdzie następuje rozdział na dwie fazy. Faza bogata w cynk jest zawracana do kolumny. Rozdział pomiędzy cynkiem i kadmem dokonuje się w drugiej kolumnie, gdzie temperatura odparownika jest niższa.

Krupkowski i Fik [13] zaproponowali tzw. model strumieni równoległych do opisu procesu rektyfikacji cynku. Model ten zakłada, że w odparowniku jest równowaga pomiędzy fazą gazową wytworzoną nad dowolną półką a oczyszczanym stopem Zn-Pb-Cd-... znajdującym się na tej półce. Natomiast brak jest równowagi pomiędzy tym stopem, a całą ilością par przechodzącą nad daną półką. W deflegmatorze założono, że zachodzi równowaga pomiędzy parą przemieszczającą się przez daną półkę, a kondensatem utworzonym na tej półce, ale brak jest równowagi pomiędzy parami a całą cieczą przechodzącą przez daną półkę. Proces wykorzystuje wysoką prężność cynku, który wrze w temperaturze 906 °C oraz małą prężność większości domieszek cynku (Fe, Cu, Pb).

Prężność par dowolnego składnika roztworu P_i nad dowolną półką można obliczyć z zależności:

$$P_i = P_i^0 \cdot x_i \cdot \gamma_i \tag{8.27}$$

gdzie:

P_i^0 – prężność domieszki i nad czystą substancją „i",

x_i – ułamek molowy domieszki i w rafinowanym cynku,

γ_i – współczynnik aktywności domieszki i w rafinowanym cynku.

Autorzy pracy [13] wprowadzili współczynnik destylacji (współczynnik podziału pomiędzy parą i rafinowanym cynkiem):

$$L_i^{\text{gaz/stop}} = \frac{x_i^{\text{gaz}}}{x_i^{\text{stop}}} = \frac{\dfrac{P_i}{\sum_i P_i}}{x_i} = \frac{P_i^0 \cdot \gamma_i}{\sum_i P_i} \tag{8.28}$$

Ograniczając swoje rozważania do roztworu dwuskładnikowego A-B, który zawiera n_A moli składnika „A" i n_B moli składnika „B", przy czym składnik „B" jest bardziej lotny niż składnik „A", można wydatnie uprościć rozważany problem. Współczynnik

podziału składnika „B" pomiędzy fazą gazową (pary składnika „B" i składnika „A") wyraża się zależnością:

$$L_B^{\text{gaz/ciecz}} = \frac{x_{B(g)}}{x_{B(l)}} \tag{8.29}$$

gdzie: $x_{B(g)}$, $x_{B(l)}$ – są ułamkami molowymi składnika „B" odpowiednio w fazie gazowej i ciekłej.

Niestety tak zdefiniowany współczynnik podziału zmienia się wraz ze składem roztworu w ustalonej temperaturze. Jeśli jednak rozpatrzymy proces odparowania w bardzo krótkim przedziale czasowym „dt", to nie popełnimy dużego błędu, jeśli założymy, że wartość współczynnika podziału $L_B^{\text{gaz/ciecz}}$ nie ulegnie zmianie. W czasie dt odparuje dn_B substancji „B" i dn_A substancji „A". Wobec tego skład fazy gazowej będzie określony stężeniem np. składnika „B":

$$x_{B(g)} = \frac{dn_B}{dn_A + dn_B} \tag{8.30}$$

Natomiast skład roztworu będzie określony zależnością:

$$x_{B(l)} = \frac{n_B - dn_B}{n_A + n_B - dn_A - dn_B} \tag{8.31}$$

Wstawiając zależności (8.30) i (8.31) do równania (8.29), otrzymamy:

$$\frac{dn_B}{dn} = L_B^{\text{gaz/ciecz}} \frac{n_B - dn_B}{n - dn} \tag{8.32}$$

gdzie: $n = n_A + n_B$.

Po wykonaniu mnożenia otrzymamy:

$$L_B^{\text{gaz/ciecz}} \cdot (n_B dn - dn \cdot dn_B) = n dn_B - dn \cdot dn_B \tag{8.33}$$

W równaniu (8.33) człony $dn \cdot dn_B$ możemy pominąć jako małe rzędu wyższego, co ostatecznie prowadzi do równania:

$$L_B^{\text{gaz/ciecz}} \frac{dn}{n} = \frac{dn_B}{n_B} \tag{8.34}$$

Równanie (8.34) można scałkować, pamiętając o założeniu o stałości współczynnika podziału $L_B^{\text{gaz/ciecz}}$, co oznacza, że granice całkowania muszą być blisko siebie położone.

$$L_B^{\text{gaz/ciecz}} \int_{n}^{n-\Delta n} \frac{dn}{n} \approx \int_{n_B}^{n_B-\Delta n_B} \frac{dn_B}{n_B} \tag{8.35}$$

Po scałkowaniu i przekształceniu otrzymanego równania otrzymamy:

$$\frac{\Delta n}{n} = 1 - \left(1 - \frac{\Delta n_B}{n_B}\right)^{\frac{1}{L_B^{\text{gaz/ciecz}}}} \tag{8.36}$$

Równanie (8.35) jest identyczne z równaniem wyprowadzonym w pracy [13], przy czym przy wyprowadzeniu zależności (8.35) uniknięto nieścisłości popełnionych przez autorów pracy [13].

W deflegmatorze następuje proces częściowej kondensacji par. Niech strumień par składników „*A*" i „*B*" ($n_{A(g)} + n_{B(g)}$) częściowo kondensuje na półkach deflegmatora. Niech w czasie *dt* z fazy gazowej skondensuje $dn_{A(g)}$, $dn_{B(g)}$ moli składnika „*A*" i składnika „*B*". Współczynnik podziału substancji „*B*" pomiędzy cieczą i fazą gazową definiujemy zależnością:

$$L_B^{\text{ciecz/gaz}} = \frac{x_{B(c)}}{x_{B(g)}} \tag{8.37}$$

Stężenie składnika „*B*" w kondensującej cieczy będzie równe:

$$x_{B(l)} = \frac{dn_{B(g)}}{dn_{A(g)} + dn_{B(g)}} \tag{8.38}$$

Natomiast stężenie składnika „*B*" w fazie gazowej wynosi:

$$x_{B(g)} = \frac{n_{B(g)} - dn_{B(g)}}{n_{A(g)} + n_{B(g)} - dn_{A(g)} - dn_{B(g)}} \tag{8.39}$$

Uwzględniając zależności (8.37)–(8.39), otrzymamy równanie:

$$\frac{dn_{B(g)}}{dn_{A(g)} + dn_{B(g)}} = L_B^{\text{ciecz/gaz}} \frac{n_{B(g)} - dn_{B(g)}}{n_{A(g)} + n_{B(g)} - dn_{A(g)} - dn_{B(g)}} \tag{8.40}$$

Wykonując odpowiednie mnożenia, kładąc $dn_{A(g)} + dn_{B(g)} = dn_{(g)}$, oraz opuszczając człony $dn_{(g)} \cdot dn_{B(g)}$ jako małe wyższego rzędu, otrzymamy:

$$L_B^{\text{ciecz/gaz}} \frac{dn_{(g)}}{n_{(g)}} = \frac{dn_{B(g)}}{n_{B(g)}} \tag{8.41}$$

gdzie: $n_{(g)} = n_{A(g)} + n_{B(g)}$.

Równanie (8.41) można scałkować przy założeniu, że $L_B^{\text{ciecz/gaz}}$ jest stałe, co będzie w przybliżeniu spełnione przy małych odległościach granic całkowania $(n_{(g)}, n_{(g)} - \Delta n_{(g)})$ i $(n_{B(g)}, n_{B(g)} - \Delta n_{B(g)})$. Całkując równanie (8.41), otrzymamy:

$$L_B^{\text{ciecz/gaz}} \ln \frac{n_{(g)} - \Delta n_{(g)}}{n_{(g)}} = \ln \frac{n_{B(g)} - \Delta n_{B(g)}}{n_{B(g)}} \tag{8.42}$$

Po przekształceniach równanie (8.42) przybiera następującą postać:

$$\frac{\Delta n_{(g)}}{n_{(g)}} = 1 - \left(1 - \frac{\Delta n_{B(g)}}{n_{B(g)}}\right)^{\frac{1}{L_B^{\text{ciecz/gaz}}}} \tag{8.43}$$

Nie zachodzi związek pomiędzy współczynnikami $L_B^{\text{gaz/ciecz}} = 1/L_B^{\text{ciecz/gaz}}$, ponieważ odnoszą się do różnych temperatur ($T_{\text{odparowalk}} > T_{\text{deflegmator}}$), przy czym zależności (8.36) i (8.43) można stosować tylko do pojedynczej półki. Autorzy tego modelu [13] przyjęli nierealistyczne założenie, że $L_B^{\text{gaz/ciecz}}$ jest identyczne dla wszystkich półek odparownika, a $L_B^{\text{ciecz/gaz}}$ przyjmuje identyczną wartość dla wszystkich półek znajdujących się w deflegmatorze. Oprócz tego ich model nie uwzględnia liczby półek w obu częściach kolumny, a ma to istotny wpływ na wydajność kolumny oraz stopień oczyszczenia cynku.

W konsekwencji opracowanie bardziej realistycznego modelu rektyfikacji cynku czeka na realizację. Dostępność komputerów osobistych o dużej mocy obliczeniowej pozwala na zastosowanie metod numerycznych, przy czym istnieje możliwość wykonania obliczenia, w którym zmiennymi będą czas i liczba półek, czego brakuje w rozważaniach autorów pracy [13].

8.7. Hydrometalurgiczne metody odzysku cynku

W przypadku wielu odpadów cynkonośnych odpowiednią metodą ich przerobu może być ługowanie. Z otrzymanego roztworu odzysk cynku lub związków cynku może być przeprowadzony za pomocą wielu metod:

- elektrolizy,
- strącania nierozpuszczalnych związków cynku,
- krystalizacji,
- ekstrakcji za pomocą wymieniaczy jonowych.

8.7.1. Ługowanie odpadów cynkonośnych za pomocą kwasu siarkowego

Ługowanie odpadów (np. pyłów z elektrycznych pieców łukowych) może być prowadzone między innymi za pomocą kwasu siarkowego(VI):

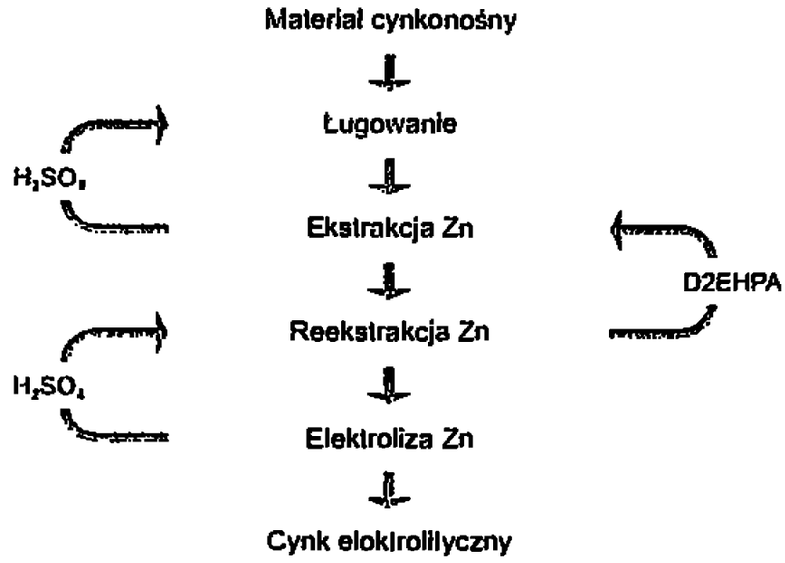
$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O \tag{8.44}$$

$$ZnO \cdot Fe_2O_3 + 4H_2SO_4 = ZnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O \tag{8.45}$$

$$Ca[Zn(OH)_3]_2 \cdot 2H_2O = CaSO_4 + 2ZnSO_4 + 8H_2O \tag{8.46}$$

Reakcja (8.46) jest bardzo wolna i aby przyspieszyć jej zachodzenie, musimy ługowanie prowadzić w podwyższonej temperaturze.

ZINCEX jest przykładem procesu, który wykorzystuje kwas siarkowy jako czynnik ługujący materiał cynkonośny [14]. Schemat tego procesu przedstawia rysunek 8.22.



Rys. 8.22. Schemat ideowy procesu ZINCEX [14]

Materiał cynkonośny jest ługowany za pomocą kwasu siarkowego w temperaturze 40 °C i pod ciśnieniem atmosferycznym:

$$ZnO + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2O \tag{8.47}$$

Następnie mieszanina jest zagęszczana, a oddzielony roztwór filtrowany. Niestety oprócz cynku ługowane są tlenki innych metali:

$$CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O \tag{8.48}$$

$$Fe_3O_4 + 4H_2SO_4 = FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O \tag{8.49}$$

Siarczan wapnia charakteryzuje się małą rozpuszczalnością i dlatego prawie w całości przechodzi do odpadów. Natomiast żelazo musimy usunąć z roztworu przed procesem elektrolizy.

Proces strącania żelaza możemy przeprowadzić, dodając do roztworu CaO przy równoczesnym natlenianiu roztworu. Niestety w takim przypadku są kłopoty z odfiltrowaniem roztworu, dlatego bardzo często żelazo jest strącane z roztworu w formie jarosytu:

$$3Fe_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 12H_2O = 2NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 6H_2SO_4 \tag{8.50}$$

Do oczyszczania roztworu z bardziej elektrododarnich kationów aniżeli kationy cynku stosuje się proces cementacji:

$$\frac{n}{2}Zn + Me^{n+} = \frac{n}{2}Zn^{2+} + Me \tag{8.51}$$

gdzie: Me = Ag, Cu, Pb, Ni, Cd,...

Z oczyszczonego roztworu ekstrahuje się selektywnie cynk za pomocą wymieniacza jonowego, którym może być kwas diethyloheksafosforowy (D2EHPA) rozpuszczony w nafcie:

$$2(RH)_O + Zn^{2+} = (R_2Zn)_O + 2H^+ \tag{8.52}$$

Na tym etapie jest odtwarzany kwas siarkowy(VI), który zawracamy do ługowania materiałów cynkonośnych. W następnym etapie cynk jest odzyskiwany w wyniku działania stężonego kwasu na otrzymany ekstrakt:

$$(R_2Zn)_O + 2H^+ = 2(RH)_O + Zn^{2+} \tag{8.53}$$

Odzyskany wymieniacz jonowy jest zawracany do poprzedniego etapu, a uzyskany roztwór siarczanu(VI) cynku kierowany jest do elektrolizy cynku:

$$Zn^{2+} + H_2O = Zn + 2H^+ + 0{,}5O_2 \tag{8.54}$$

Technologia została wypróbowana w Hiszpanii (firma Tecnicas Reunidas) w skali pilotowej, przy czym materiałami wsadowymi były różne materiały cynkonośne pochodzące z całej Europy. Tabela 8.12 zawiera skład przerabianych materiałów oraz stopień odzysku z nich cynku.

Tabela 8.12

Skład materiałów cynkonośnych przerabianych w zakładzie pilotowym [14]

Składnik	Tlenek z pieca obrotowego	Popioły z galwanizacji	Pyły z elektrycznych pieców łukowych
Zn	53,9	64,6	22,7
Fe	4,3	0,5	24,8
Cd	0,36	0,01	0,06
Cu	0,41	0,08	0,33
Al	0,16	1,5	0,53
Pb	7,8	1,0	4,4
SiO_2	1,2	0,9	4,6
Cl^-	4,3	8,2	4,1
Ag	–	–	0,011
Odzysk Zn, %	96	97	69

Otrzymany w procesie cynk był wysokiej czystości, przy czym stężenie domieszek było znacznie niższe aniżeli dopuszcza norma w przypadku cynku elektrolitycznego.

8.7.2. Ługowanie odpadów cynkonośnych za pomocą kwasu solnego lub ich chlorowanie

Odpadowe materiały zawierające cynk mogą być ługowane za pomocą kwasu solnego:

$$ZnO \cdot Fe_2O_3 + HCl = ZnCl_2 + Fe_2O_3 + H_2O \quad (8.55)$$

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2 \quad (8.56)$$

$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O \quad (8.57)$$

Ługowanie za pomocą kwasu solnego z udziałem gazowego chloru jest jeszcze efektywniejszym sposobem, dzięki któremu przechodzenie cynku do roztworu staje się łatwiejsze nawet wówczas, gdy ługowane materiały zawierają ferryt cynku lub jarosyt.

Roztwór po ługowaniu może zawierać 30–40 g/l Zn, 20–30 g/l Fe, 70–100 g Cl, oprócz tego mogą wystąpić siarczany miedzi, kobaltu, kadmu, niklu.

Cynk jest selektywnie ekstrahowany w dwóch etapach. W pierwszym etapie ekstrakcji dokonuje się za pomocą wymieniacza jonowego, którym jest chlorek aminy drugorzędowej (R_2NH_2Cl, gdzie R jest grupą funkcjonalną, np. CH_3, C_2H_5):

$$2(R_2NH_2Cl)_{(O)} + ZnCl_4^{2-} = (R_2NH_2)_2ZnCl_{4(O)} + 2Cl^- \qquad (8.58)$$

Po usunięciu z fazy organicznej zanieczyszczeń następuje reekstrakcja cynku za pomocą wody:

$$(R_2NH_2)_2ZnCl_{4(O)} + H_2O = 2(R_2NH_2Cl)_{(O)} + Zn^{2+} + 2Cl^- \qquad (8.59)$$

W drugim etapie pozostały cynk ekstrahuje się za pomocą kwasu diethyloheksafosforowego (D2EHPA) rozpuszczonego w nafcie, a do reekstrakcja cynku używa się zużytego elektrolitu. Zakład wykorzystujący tę technologię uruchomiony został w Hiszpanii, a jego zdolność produkcyjna wynosi tylko 8000 Mg Zn rocznie [15].

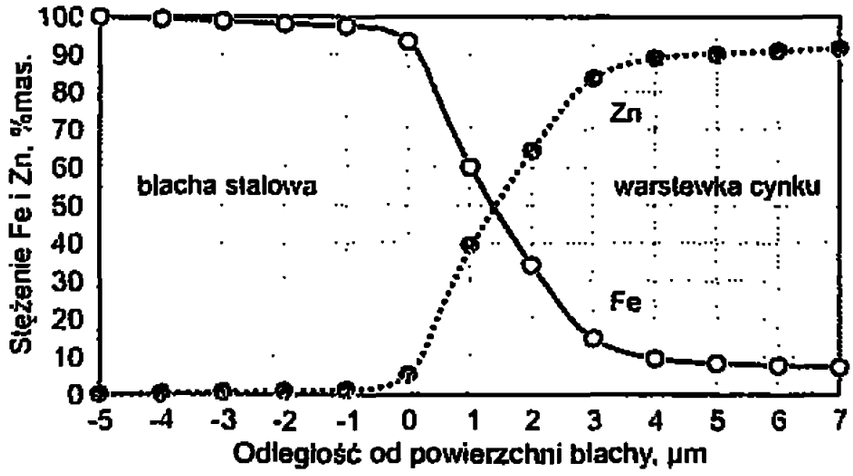
Bardzo ciekawą metodę odzysku cynku z galwanizowanych tym metalem blach i kształtowników stalowych zaproponowali autorzy pracy [16]. Polega ona na wyżarzaniu wsadu składającego się ze złomu stalowego galwanizowanego cynkiem w strumieniu mieszaniny powietrza z chlorem. Proces odbywa się w temperaturze 800 °C, ponieważ temperatura wrzenia $ZnCl_2$ wynosi 732 °C. Tworzenie się chlorku cynku jest uprzywilejowane, ponieważ standardowa energia swobodna dla tej reakcji przyjmuje wartość najmniejszą. Tabela 8.13 zawiera wartości standardowych energii swobodnych w przypadku kilku sumarycznych reakcji, które mogą zachodzić w reaktorze.

Tabela 8.13

Zmiana standardowej energii swobodnej w przypadku reakcji mogących zachodzić w reaktorze

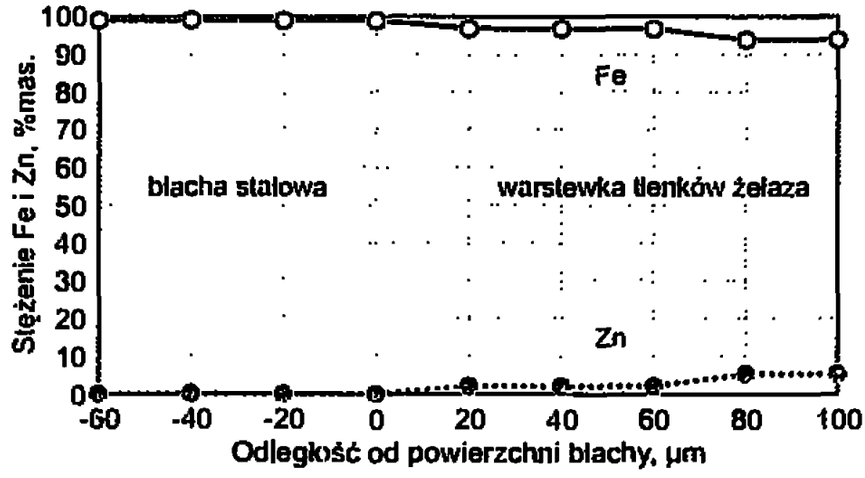
Reakcja	$\Delta G^0_{(800C)}$, kJ/mol
$Zn_{(l)} + Cl_{2(g)} = ZnCl_{2(g)}$	–272,43
$Zn_{(l)} + 0{,}5O_2 = ZnO_{(s)}$	–240,16
$Fe_{(s)} + 0{,}5O_2 = FeO_{(s)}$	–194,19
$3FeO_{(s)} + 0{,}4O_2 = Fe_3O_{4(s)}$	–187,63
$FeO_{(s)} + Cl_{2(g)} = FeCl_{2(g)} + 0{,}5O_2$	4,28
$Fe_3O_{4(s)} + 4{,}5Cl_{2(g)} = 3FeCl_{3(g)} + 2O_2$	73,58

W przypadku mieszaniny chloru i powietrza w stosunku 1:10 obliczenia pokazują, że w temperaturze 800 °C fazami stabilnymi są $ZnCl_2$ i Fe_2O_3. Rysunek 8.23 ilustruje skład chemiczny blachy stalowej galwanizowanej cynkiem.



Rys. 8.23. Rozkład cynku i żelaza na przekroju blachy stalowej galwanizowanej cynkiem [16]

Granica pomiędzy blachą stalową a warstwą cynku jest nieostra. Stężenie cynku maleje do zera już na głębokości 2 µm od granicy podłoże–warstwa Zn. Natomiast stężenie Fe w warstwie cynku wynosi około 10% na jej powierzchni. Po procesie chlorowania blacha praktycznie nie zawiera cynku (rys. 8.24), przy czym jej powierzchnia pokryta jest warstewką Fe_2O_3 z dodatkiem Fe_3O_4.



Rys. 8.24. Rozkład cynku i żelaza na przekroju blachy stalowej galwanizowanej cynkiem, po procesie chlorowania [16]

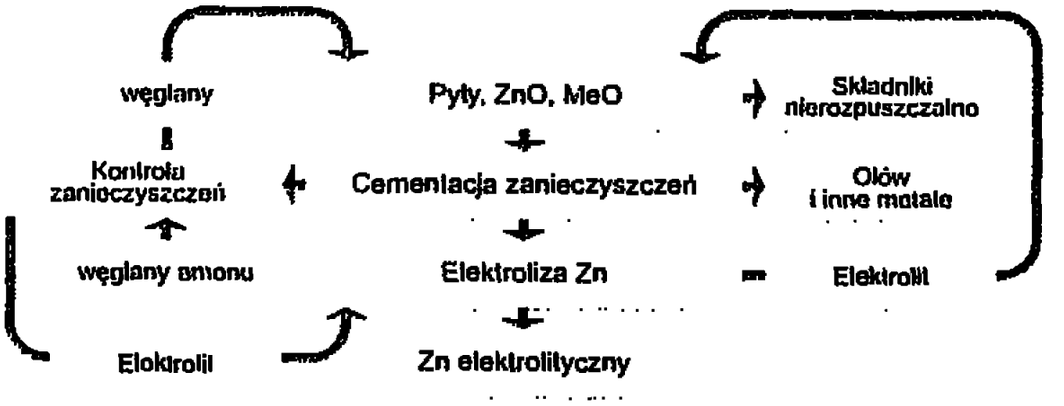
Otrzymany roztwór chlorku cynku może być oczyszczony za pomocą cementacji proszkiem cynku, a następnie poddany elektrolizie. W procesie elektrolizy oprócz cynku otrzymuje się chlor, który może być zawracany do procesu. Proces jest szybki, bo

w czasie 10 minut około 92% cynku jest usuwane z powierzchni galwanizowanych cynkiem przedmiotów.

Proces EZINEX [17] wykorzystuje roztwory chlorkowe do produkcji cynku i polega na ługowaniu materiałów cynkonośnych za pomocą roztworu $NH_4Cl/NaCl$. Proces EZINEX składa się z czterech zasadniczych operacji:

- ługowania materiału zawierającego cynk,
- oczyszczania roztworu,
- elektrolizy cynku z roztworu chlorkowego,
- kontroli stężeń zanieczyszczeń elektrolitu.

Rysunek 8.25 ilustruje schemat procesu EZINEX.



Rys. 8.25. Schemat procesu EZINEX [17]

Ługowanie materiałów cynkonośnych za pomocą roztworu $NH_4Cl/NaCl$ można zapisać w postaci równań:

$$MeO_{n/2} + nNH_4Cl = Me(NH_3)_n Cl_n + n/2H_2O \qquad (8.60)$$

gdzie: $Me = Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Cu^{+}$

oraz

$$PbCl_2 + NH_4Cl = NH_4PbCl_3 \qquad (8.61)$$

Stopień wyekstrahowania cynku zależy od stopnia, w jakim tlenek cynku jest związany z hematytem w postaci ferrytu cynku ($ZnO \cdot Fe_2O_3$). Ferryty cynku nie są ługowane za pomocą używanego roztworu ługującego ($NH_4Cl/NaCl$). Materiał pozostały po procesie ługowania może być przetapiany ze złomem żelaznych w łukowych piecach elektrycznych.

Przed procesem elektrolizy otrzymany roztwór musi być oczyszczony przede wszystkim z metali bardziej elektrododatnich aniżeli cynk. W tym celu wykorzystujemy reakcję cementacji za pomocą proszku cynkowego:

$$Me^{n+} + n/2Zn = Me + n/2Zn^{2+} \tag{8.62}$$

gdzie: Me = Pb, Cd, Cu, Ag, ...

Proces prowadzi się w kilku etapach, przy czym ilość tych etapów zależy od wymaganej czystości cynku elektrolitycznego. Szybkość chemicznego roztwarzania cynku jest mała i nie stanowi konkurencji dla procesu cementacji.

Proces elektrolizy cynku prowadzi się w elektrolizerze, w którym anody są wykonane z grafitu, a katody z blachy tytanowej. Na katodzie przebiega reakcja:

$$Zn(NH_3)_2Cl_2 + 2e^- = Zn + 2NH_3 + 2Cl^- \tag{8.63}$$

Na anodzie zachodzi reakcja anodowa:

$$2Cl^- = Cl_2 + 2e^- \tag{8.64}$$

Ponadto na anodzie przebiega także bardzo szybka reakcja chemiczna:

$$3Cl_2 + 2NH_3 = 6HCl + N_2 \tag{8.65}$$

Tabela 8.14 zawiera dane wydziału elektrolizy cynku, który wykorzystuje chlorek diaminy cynku ($Zn(NH_3)_2Cl_2$) jako elektrolit. Wysoka wydajność prądowa świadczy o tym, że wydzielanie się wodoru na katodzie praktycznie nie zachodzi, a wydzielanie się innych metali jest również minimalne. Zużycie energii elektrycznej (około 250 kWh/Mg Zn) jest mniejsze aniżeli w przypadku elektrolitu siarczanowego z uwagi na niższe napięcie pomiędzy katodą i anodą.

Podczas prowadzenia procesu w elektrolicie kumulują się chlorki i fluorki metali alkalicznych, wapnia i magnezu. Jony tych metali nie będą się osadzać na katodzie z uwagi na ich położenie w szeregu napięciowym w stosunku do cynku. Natomiast ich kumulacja może powodować obniżenie przewodności elektrolitu lub ich krystalizację. Zanieczyszczenia te możemy usunąć z elektrolitu, stosując metodę *bleeding*. Metoda ta polega na wycofywaniu z obiegu części elektrolitu i czyszczeniu go za pomocą mieszaniny węglanów amonu $(NH_4)_2CO_3/NH_4HCO_3$. Tworzące się węglany wapnia, magnezu oraz częściowo metali alkalicznych przechodzą do odpadów:

$$NH_4HCO_3 + MeCl_2 = MeCO_3 + NH_4Cl + HCl \tag{8.66}$$

$$(NH_4)_2CO_3 + MeCl_2 = MeCO_3 + 2NH_4Cl \tag{8.67}$$

Tabela 8.14

Parameuy technologiczne wydziału elektrolizy cynku w Ferriere Nord [17]

Parametr	Wartość
Gęstość prądu, A/m^2	300–400
Napięcie na elektrolizerze, V	2,9
Liczba katod w wannie elektrolitycznej (tytan)	33
Liczba anod w wannie elektrolitycznej (grafit)	34
Powierzchnia katody, m^2	2,13
Powierzchnia anody, m^2	1,18
Grubość katody, mm	5
Grubość anody, mm	40
Stężenie cynku w elektrolicie, g/l	10–15
Temperatura elektrolitu, °C	69
Wydajność prądowa, %	94–98

Stężenie jonów fluorowych jest kontrolowane stężeniem jonów wapniowych, pozostających w roztworze zgodnie z reakcją:

$$Ca^{2+} + 2F^- = CaF_2 \tag{8.68}$$

Oczyszczony elektrolit jest zawracany do elektrolizy, a powstałe węglany do materiałów poddawanych ługowaniu. Zużyty elektrolit jest z kolei wykorzystywany do ługowania cynku. Substancjami zużywanymi w procesie są: amoniak (NH_3), wodorowęglan amonu (NH_4HCO_3) oraz węglan amonu ($(NH_4)_2CO_3$).

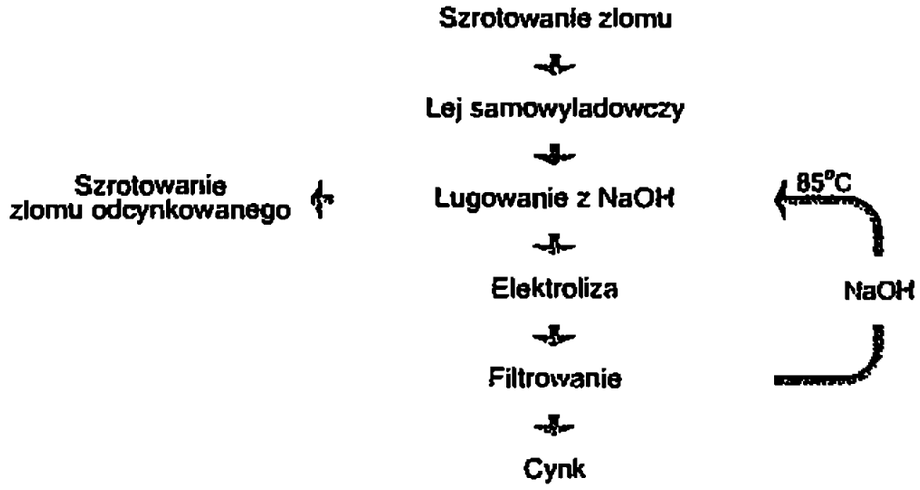
Inną możliwością jest odzysk cynku z materiałów wtórnych w procesie ługowania za pomocą roztworów alkalicznych [18]. Rysunek 8.26 przedstawia schemat ideowy takiego procesu. W pierwszym etapie złom zostaje rozdrobniony celem zwiększenia oraz odsłonięcia ukrytych powierzchni, a także zwiększenia efektywnej gęstości złomu. Następnie rozdrobniony złom na transporterze taśmowym przemieszcza się przez zbiornik z 10-procentowym roztworem NaOH. Czysty cynk rozpuszcza się bardzo wolno w roztworze NaOH, co wynika z pasywacji powierzchni cynku przez wodór:

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2 \tag{8.69}$$

W tym wypadku tworzą się lokalne ogniwa pomiędzy odsłoniętą powierzchnią stalową a cynkiem, co bardzo przyspiesza rozpuszczanie cynku, w wyniku zachodzenia reakcji elektrochemicznej:

$$Zn = Zn^{2+} + 2e \tag{8.70}$$

$$Zn^{2+} + 4OH^- = Zn(OH)_4^{2-} \tag{8.71}$$



Rys. 8.26. Schemat ideowy procesu odzysku cynku z elementów stalowych galwanizowanych cynkiem

Szybkość procesu zależy od temperatury roztworu, która musi wynosić co najmniej 85 °C. Czas lugowania wynosi około 45 minut, przy czym ten parametr może być regulowany przez zmianę szybkości przesuwania się przenośnika.

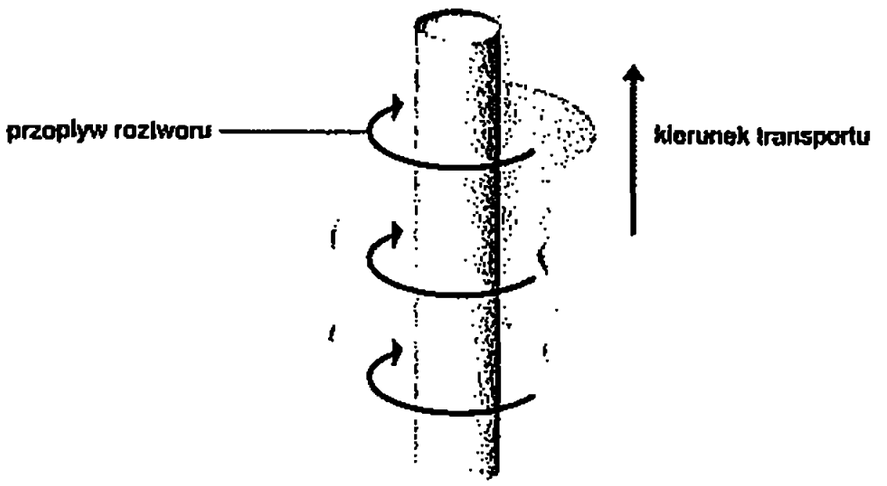
Odcynkowany złom jest transportowany do perforowanego bębna, który obraca się w wodzie. Zastosowanie czteroetapowego płukania pozwala na ograniczenie zużycia wody. Opłukany złom jest powtórnie szrotowany celem zwiększenia jego gęstości do poziomu 2–2,4 Mg/m^3. Wydziela się przy tym ogromna ilość ciepła, co sprawia, że otrzymany produkt jest suchy.

Elektrolit zasila elektrolizery, przy czym katody są zbudowane z magnezu, dzięki czemu osad katodowy jest luźnym proszkiem, który okresowo jest usuwany pod wpływem wibracji katod. Otrzymany proszek cynku jest utleniany, a następnie po sprasowaniu jest produktem handlowym.

Zakład wykorzystujący tę technologię rozpoczął działalność w roku 1996 w skali pilotażowej. Obecnie przerabia już 60 000 Mg złomu w ciągu roku. Złom żelazny po odcynkowaniu jest bardzo dobrej jakości, przy czym zawartość w nim cynku nieznacznie przekracza 50 ppm, a sodu 10 ppm.

Cynk otrzymany w takim elektrolizerze ma strukturę dendrytyczną i wobec tego jest trudny w dalszej przeróbce, ponieważ rozwinięta powierzchnia sprawia, że stapianie takiego materiału wiąże się z powstawaniem dużej ilości zgarów. Aby tego uniknąć prowadzone są badania nad elektrolizerami, w których katodą jest warstwa granulek cynku [19]. Na tych granulkach wydziela się cynk o małej porowatości z uwagi na niewielką gęstość prądu. Po osiągnięciu przez granule średnicy 3 mm cała warstwa granul Zn wymieniana jest na mniejsze granule.

Innym rozwiązaniem jest zastosowanie elektrolizerów typu EMEW® do redukcji cynku z roztworu alkalicznego. Schemat takiego rozwiązania ilustruje rysunek 8.27.



Rys. 8.27. Schemat elektrolizera EMEW® [20]

Zarówno anoda jak i katoda mają kształt cylindryczny, a zewnętrzny cylinder jest katodą, przy czym między nimi przepływa elektrolit, co zapewnia dobry transport jonów do katody i anody. Osad katodowy może być w postaci zwartej lub proszku, przy czym część proszku może być użyta do oczyszczania elektrolitu.

Literatura

[1] Habashi F.: *Handbook of Extractive Metallurgy*, WILEY-VCH, vol. 2, 1997, 641–681

[2] Kenc B.J.: *Review of data for the surface tension of pure metals*, International Materials Reviews, vol. 38, 1993, 157–192

[3] Mager K., Meurer U., Garcia-Egocheaga B., Goicoechea N., Rutten J., Saage W., Simonetti F.: *Recovery of zinc oxide from secondary raw materials: New developments of the Waelz process*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 329–344

[4] Azakami T., Sugimoto H., Kojima S.: *Direct production of metallic zinc from EAF dust*, Yazawa International Symposium, Metallurgical and Materials Processing Fundamentals and New Technologies, Ed. F. Kongoli, K. Itagaki, C. Yamauchi, H.Y. Sohn, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2003, 721–729

[5] Schneider W.D., Schwab B.: *Direct zinc recovery from secondaries via the ISP route*, Zinc and Lead Processing, Ed. J.E. Dutrizac, J.A. Gonzales, G.L. Bolton, P. Hancock, The Metallurgical Society of CIM, 1998, 229–242

[6] Itoh S., Azakami T.: *Fundamental Studies on new zinc distillation process*, Metallurgical Processes for Early Twenty-First Century, Ed. H.Y. Sohn, The Minerals, Metals & Materials Society, 1994, 339–355

[7] Sauert F., Kerney U., Pesl J.: *Recycling EAF dust with CONTOP Technology*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 427–441

[8] Queneau P.B., James S.E., Downey J.P., Livelli G.M.: *Recykling lead and zinc in the United States*, Zing and Lead Processing, Ed. J.E. Dutrizac, J.A. Gonzalez, G.L. Bolton and P. Hancock, The Metallurgical Society of CIM, 1998, 127–153

[9] Schoukens A.F.S., Demon G.M., Jones R.T.: *Pilot-Plant Production of Prime Western Grade Zinc from Lead Blast-Furnace Slags Using the Enviroplas process*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 857–868

[10] Lee R.W.: *The role of ISP technology in the recovery of zinc and lead from secondary materials and wastes*, Proceedings of the International Symposium on Waste Processing and Recycling in Mineral and Metallurgical Industries II, Vancouver, British Columbia, August 20–24 1995, 127–138

[11] Assis G.: *Emerging pyrometallurgical process for zinc and lead recovery from zinc-bearing materials*, Zing and Lead Processing, Ed. J.E. Dutrizac, J.A. Gonzalez, G.L. Bolton and P. Hancock The Metallurgical Society of CIM, 1998, 243–263

[12] Kellogg H.H.: *A Computer Model of the Slag-Fuming Process for Recovery of Zinc Oxide*, Trans. Metall. Society of AIME, vol. 239, 1967, 1439–1449

[13]Krupkowski A., Fik H.: *Proces rektyfikacji cynku*, Archiwum Górnictwa i Hutnictwa, tom II (3), 1954, 243–352

[14] Diaz D., Martin D., Lombera C.: *Zinc recycling through the modified ZINCEX process*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 623–635

[15] Jha M.K., Kumar V., Singh R.J.: *Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes*, Resources Conservation and Recycling 33, 2001, 1–22

[16] Tec J.K.S., Fray D.J.: *Recycling of galvanized scrap using chlorination*, EPD Congress 1999, Ed. B. Mishra, The Minerals, Metals & Materials Society, 1999, 883–891

[17] Olper M., Maccagni M.: *Electrolytic zinc production from crude zinc oxides with the EZINEX process*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 379–396

[18] Groult D., Marechalle R., Klut P., Bonnema B.T.H.: *Dezinging of zinc coated steel: Current situation at Saint-Saulve dezinging plant of Compagnie Europeenne de Dezingage (C.E.D.)*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 201–209

[19] Jiricny V., Roy A., Evans J.W.: *Spouted bed electrowinning in the recovery of zinc from scrap galvanized steel*, EPD Congress 1998, Ed. B. Mishra, The Minerals, Metals & Materials Society, 1998, 411–426

[20] Treasure P.A.: *Electrolitic zinc recovery in the EMEW® cell*, Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Steward, Jr, J.C. Daley and R.L. Stephens, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 185–191

Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału

Blanks R.F., Ward D.H.: *Development of a Cyclone Furnace process for Slag Fuming*, Advances in Extractive Metallurgy Proceedings of a Symposium held in London in April 1967, The Institution of Mining and Metallurgy, Elsevier, London 1968, 224–243

Sławski K., Mromlińska Z.: *Odzysk cynku ze ścieków z procesu ołowiowania elementów miedzianych*, Rudy Metale, R. 30(8), 1985, 296–298

Prado F.G., Prado P.E.: *Dezincing galvanized steel using a noncorrosive low energy hydrometallurgical system*, EPD Congress 1992, Ed. J.P. Hager, The Minerals, Metals & Materials Society, 1992, 1337–1344

Moguel G.J.R., Plascencia G., Pérez J.: *Copper and zinc recycling from copper alloys spent pickling solutions*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 223–230

Olper M.: *Zinc extraction from EAF dust with EZINEX process*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 563–578

Zunkel A.D.: *EAF Dust as an electrolytic zinc resource*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 579–587

Moore C.M.: *Pigs from iron containing dusts & sludges*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 589–602

Erdmann R.: *Low cost dressing system for separation of low zinc fractions from BOF filter dust*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau and R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 887–902

Richards G.G.: *Continuous Fuming of Zinc-Containing Slags*, The Howard Worner International Symposium on Injection in Pyrometallurgy, Ed. M. Nilmani and T. Lehner, The Minerals, Metals & Materials Society, 1996, 97–105

Wang D.J., He A.P., Dai Y.N.: *Application of vacuum Technique in the recovery of zinc-containing wastes*, Second International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, Ed. V. Ramachandran and C.C. Nesbitt, The Minerals Metals & Materials Society, 1996, 529–533

Esna-Ashari M.: *Thermische Behandlung von zinkhaltingen Jarosit-Rückständen in CONTOP-Schmelzzyklou*, ERZMETALL 49(5), 1996, 314–321

Frankaerst A.: *Zinc and the environment: perspectives with a European view*, Zing and Lead Processing, Ed. J.E. Dutrizac, J.A. Gonzalez, G.L. Bolton and P. Hancock, The Metallurgical Society of CIM, 1998, 215–226

Recycling zinc recovered from electric furnace dust: Is there a better way?, EPD Congress 1998, Ed. B. Mishra, The Minerals, Metals & Materials Society, 1998, 465–484

Yazawa A., Nakazawa S.: *Prediction of behavior of valuable and toxic components in thermal processing of dust*, "REWAS'99 – Global Symposium on Recycling. Waste Treatment and Clean Technology", vol. II: *A Publication of The Minerals*, Metals & Materials Society, 1999, 1463–1472

Van Dijk E.A., Eric R.H., Reuter M.A.: *The Reduction of Zinc Oxide in Calcium Ferrite Slags*, EPD Congress 1999, Ed. B. Mishra, The Minerals, Metals & Materials Society, 1999, 835–849

Wang D.Y., Shen X.L., Gu D.R., Sha G.Y.: *Volatilization kinetics of zinc and lead in Zn-Pb- bearing dust pellets containing carbon*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 297–311

Schwab B., Schneider W.D.: *Zinc recycling via the Imperial Smelting Technology – latest developments and possibilities*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 193–200

Mita K., Ikeda T., Maeda M.: *Fundamental study of Fe-Zn intermetallic compounds for zinc evaporation from galvanized steel sweet*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 267–269

Colbert D., Irons G.A.: *Upgrading of EAF dust by injection into iron and steel melts*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 281–295

O'Connor W.K., Dahlin D.C., Argetsinger E.R., Turner P.C.: *Direct smelting of zinc smelter residues in the electric arc furnace*, EPD Congress 2000, Ed. P.R. Taylor, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 323–343

Daiga V.R., Horne D.A.: *Production of crude zinc oxide from steel mill waste oxides using a rotary hearth furnace*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 361–368

Ferlay S.: *ZIMAVAL (Zinc Manganese Valorization) technology for recycling of batteries and other complex zinc bearing materials*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 613–623

García-Carcedo F., Ayala J.N., Goicoechea N., Allain E., Hernández A., Ruiz-Ayúcar G.E., Dañobeitia I., Cornejo N.: *Productin of an Ultra-pure Fraction of ZnO by the Recycling of EAF Dust*, EPD Congress 2000, Ed. P.R. Taylor, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 293–310

Baraket M.A.: *Recovery of zinc ash and fine dust by pyrometallurgical processing*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 211–223

Becze L., Török T.I.: *A novel application of electrorefining in a membrane cell to reclaim zinc from the bottom dross of the hot dip galvanization*, Yazawa International Symposium, Metallurgical and Materials Processing Fundamentals and New Technologies, vol. III: *Aqueous and Electrochemical Processing*, Ed. F. Kongoli, K. Itagaki, C. Yamauchi, H.Y. Sohn, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2003, 387–395

Afonso J.C., Barandas A.P.M.G., da Silva G.A.P., da Fonseca S.G.: *Recovery of Zn and Mn from spent batteries*, "REWAS'04 – Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology", Ed. Dr. I. Gaballah, Dr. B. Mishra, Dr. R. Solozabal, Dr M. Tanaka, Madrid, Spain, September 26–29, 2004, 1911–1919

Furukawa T., Sasamoto H., Isozaki S.: *Direct separation of iron and zinc metals in EAF gas*, "REWAS'04 – Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology", Ed. Dr. I. Gaballah, Dr. B. Mishra, Dr. R. Solozabal, Dr M. Tanaka, Madrid, Spain, September 26–29, 2004, 1873–1881

9. Recykling cyny

Cyna jest metalem miękkim o niskich właściwościach mechanicznych, co wyklucza jej zastosowanie w stanie czystym jako materiału konstrukcyjnego. Natomiast znalazła szerokie zastosowanie jako składnik wielu stopów, takich jak brązy, mosiądze, stopy łożyskowe oraz stopy lutownicze. Znacznych ilości cyny (około 40%) używa się do pokrywania blach stalowych (blachy białe), z których wytwarza się puszki do przechowywania żywności, ponieważ cyna nie reaguje z większością kwasów organicznych. Cyna jest drogim metalem charakteryzującym się systematycznym wzrostem ceny, co wynika z jej niewielkich zasobów (Półwysep Malajski, Indonezja, Wietnam, Boliwia) przy relatywnie dużym zapotrzebowaniu na ten metal.

9.1. Właściwości fizykochemiczne cyny

Cyna występuje w trzech odmianach alotropowych:

- cyna szara (α) jest krystalicznym proszkiem o sieci regularnej – trwała w niskich temperaturach poniżej 13,2 °C,
- cyna srebrzystobiała (β) krystalizuje w układzie tetragonalnym, jest metalem miękkim dającym się łatwo walcować,
- cyna (γ) jest trwała w zakresie temperatur161–232 °C i charakteryzuje się dużą kruchością.

Liczba atomowa cyny wynosi 50, a masa atomowa 118,71 i posiada dziesięć naturalnych izotopów o masie atomowej 112, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 122 i 124. Cyna należy do 14. grupy układu okresowego (węglowce), a jej struktura elektronowa to $[Kr]4d^{10}5s^{2}6p^{2}$. Orbitale powłok wewnętrznych mają strukturę kryptonu, natomiast powłoka zewnętrzna 4d została zapełniona 10 elektronami, a powłoki 5s i 6p posiadają po 2 elektrony; stąd cyna w związkach występuje na +2 i + 4 stopniu utlenienia. Niektóre właściwości fizyczne cyny zawiera tabela 9.1. Pierwszą grupę tworzą związki cyny(II), jak np. $Sn(OH)_2$, które wykazują właściwości redukujące. Natomiast drugą grupę tworzą związki o właściwościach utleniających, np. SnO_2, który ma charakter kwaśny i od niego wywodzą się heksahydroksocynian sodu $Na_2[Sn(OH)_6]$ ($Na_2[Sn(OH)_6] = Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$).

Tabela 9.1

Właściwości fizyczne cyny

Właściwość Sn	Wartość	Literatura
Liczba atomowa	50	[1–3]
Ciężar atomowy	118,71	
Gęstość, g/cm^3 (573–773 K)	7,276–0,000639·T	
Gęstość Sn_β, g/cm^3 (293 K)	7,286	
Temperatura topienia, °C	231,97	
Temperatura wrzenia, °C	2270	
Napięcie powierzchniowe, mN/m	613,6–0,103·T	
Lepkość (232 °C), mPa·s	2,71	
Oporność elektryczna Sn_α (0 °C), Ω·m	$5 \cdot 10^{-6}$	
Przewodność cieplna Sn_β (273 K), W·cm^{-1}·K^{-1}	0,63	
Współczynnik rozszerzalności cieplnej Sn_β (273 K), K^{-1}	$59{,}8 \cdot 10^{-6}$	
Wytrzymałość na rozciąganie (15 °C), Nmm^{-1}	14,5	
Twardość (0 °C), skala Brinella	4,12	

9.2. Baza surowcowa do recyklingu cyny

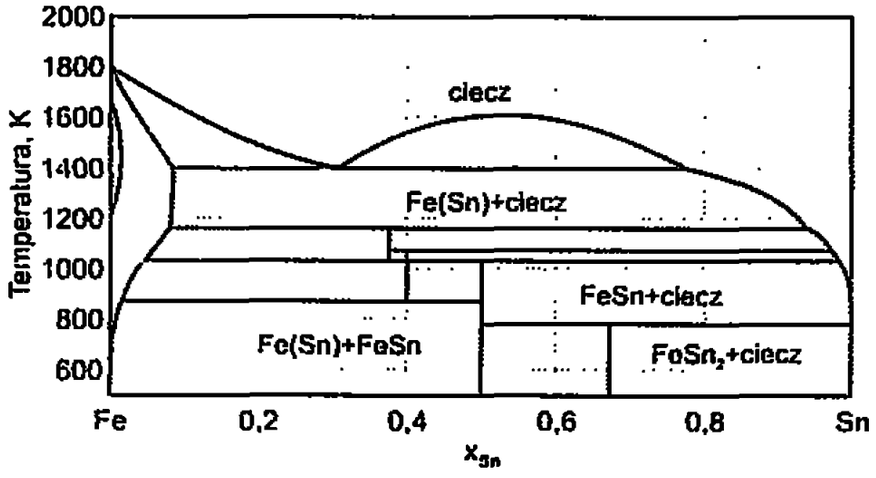
Około 40% światowej produkcji cyny jest zużywane do pokrywania stalowych puszek do przechowywania żywności. Niestety ocynowane blachy, z których wytwarza się puszki do przechowywania żywności, są również lakierowane lakierami epoksydowymi lub fenolowymi i dlatego odzysk cyny ze zużytych puszek lub odpadów blach jest utrudniony. Odzysk cyny z blach białych jest nie tylko istotnym czynnikiem z punktu widzenia ochrony naturalnych zasobów tego metalu. Oprócz tego pozwala na uniknięcie przechodzenia cyny do stali w procesie przetopu złomu stalowego. Dopuszczalna zawartość cyny w stali nie powinna być wyższa od 0,05% mas. Jednakże w przypadku złomu zawierającego odpady blach ocynowanych zawartość cyny może w sposób drastyczny przekraczać tę granicę [4]. Tak duża zawartość cyny jest niedopuszczalna zarówno w stalach węglowych, jak i stopowych.

Cyna ze względu na znaczne różnice w rozpuszczalności w ciekłym i stałym żelazie oraz jego stopach wykazuje dużą skłonność do segregacji na granicach ziaren podczas krzepnięcia stali. Osłabienie spójności na granicach ziaren stali spowodowane wydzieleniami cyny powoduje obniżenie granicy plastyczności, a zatem zdolności materiału do przenoszenia obciążeń mechanicznych. Segregacja cyny na granicach ziaren może być także przyczyną wystąpienia kruchości materiału w zakresie temperatur

350–550 °C oraz zwiększonej skłonności stali do pękania podczas przeróbki plastycznej na gorąco. Negatywne oddziaływania cyny ujawniają się dodatkowo w stalach stopowych odpornych na korozję przez nasilenie występowania korozji naprężeniowej spowodowanej obecnością cyny. Większe powinowactwo żelaza do tlenu aniżeli cyny do tlenu wyklucza możliwość usuwania cyny z ciekłego żelaza przez jej utlenianie.

Cynę na blachę stalową nanosiło się metodą ogniową, a obecnie w większości przypadków na drodze elektrolitycznej. Warstwy naniesione na drodze ogniowej są znacznie grubsze, a odpady takiej blachy zawierają 1,5–2% Sn. Natomiast warstwy naniesione na drodze elektrolitycznej są cieńsze i dlatego odpady tak pokrytych blach zawierają mniej cyny: 0,3–0,5%. Są doniesienia, że jest opracowana technologia nanoszenia warstwy cyny na blachę stalową, gdzie zużywa się tylko około 0,5 g cyny na 1 m^2 powierzchni blachy. Ten fakt sprawia, że metody pirometalurgiczne są praktycznie wykluczone z procesów odzysku cyny z blach białych.

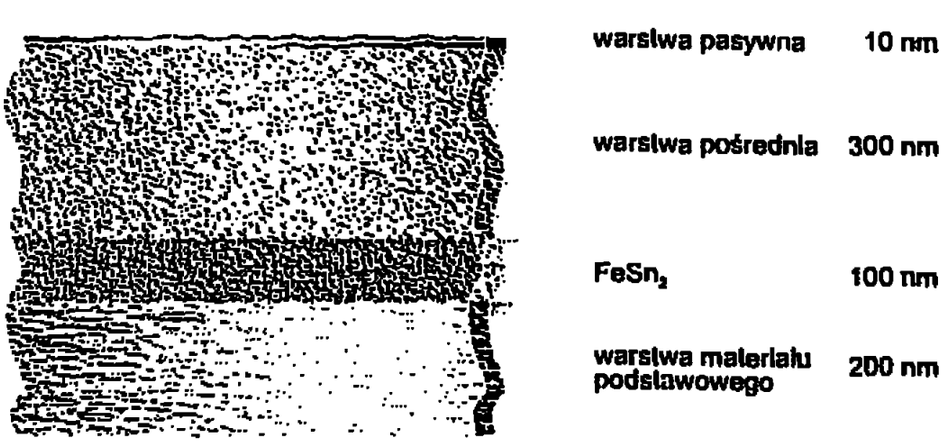
Aby zrozumieć budowę warstwy cyny położonej na blachę stalową na drodze ogniowej, musimy się odnieść do układu równowag Fe-Sn, który ilustruje rysunek 9.1. Charakterystyczną cechą tego układu jest to, że w stanie stałym występuje szereg związków międzymetalicznych, podczas gdy w stanie ciekłym występuje dość rozległy obszar ograniczonej rozpuszczalności. W przypadku nanoszenia warstwy cyny na gorąco lub podczas podgrzewania blachy pokrytej cyną za pomocą metody elektrolitycznej musi wystąpić warstwa pośrednia pomiędzy żelazem a czystą cyną.



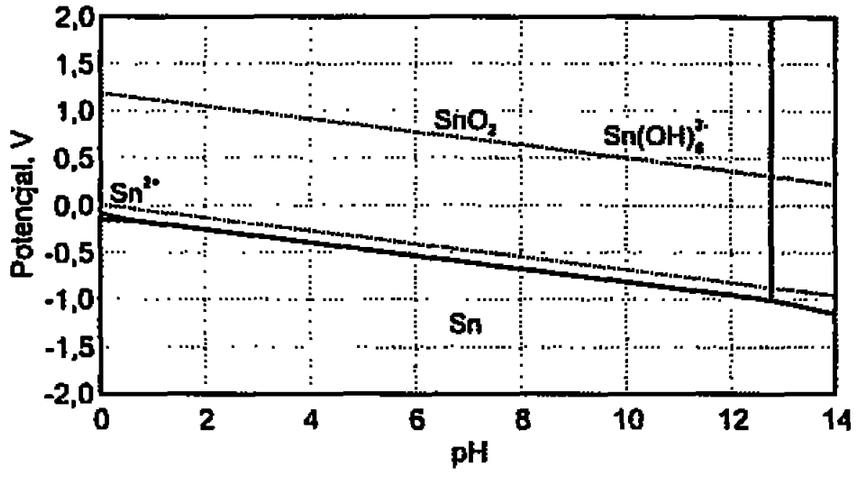
Rys. 9.1. Układ równowag Fe-Sn

Rysunek 9.2 pokazuje model przekroju takiej warstwy. Warstwa pośrednia sytuuje się powyżej warstwy związku międzymetalicznego $FeSn_2$.

W związku z powyższym należy oczekiwać, że w tym przypadku zastosowanie metod hydrometalurgicznych do odzysku cyny jest koniecznością. W tym celu należy rozważyć zakresy stabilności związków cyny, co umożliwia wykres Pourbaix'a (rys. 9.3).



Rys. 9.2. Budowa warstwy powierzchniowej blachy stalowej pokrytej cyną [5]



Rys. 9.3. Wykres równowag w układzie $Sn-H_2O$ w temperaturze 75 °C [6]

9.3. Mechanizm rozpuszczania się cyny w roztworach alkalicznych

Przyjmuje się, że rozpuszczanie się warstwy cyny ma charakter elektrochemiczny. Podstawową reakcją jest roztwarzanie typu anodowego:

$$Sn = Sn^{2+} + 2e^- \qquad (9.1)$$

Reakcja ta może zachodzić tylko wówczas, gdy sprzężona reakcja katodowa zneutralizuje uwolnione w reakcji anodowej elektrony:

$$0{,}5O_2 + H_2O + 2e^- = 2OH^- \tag{9.2}$$

W roztworze tworzą się także aniony zawierające cynę, gdzie cyna występuje na +2 stopniu utlenienia:

$$Sn^{2+} + 3OH^- = [HSnO_2]^- + H_2O \tag{9.3}$$

Cyna tworząca te aniony (aniony wodorodioksocynowe(II)) może się utleniać zgodnie z reakcją:

$$[HSnO_2]^- + OH^- + 0{,}5O_2 = [SnO_3]^{2-} + H_2O \tag{9.4}$$

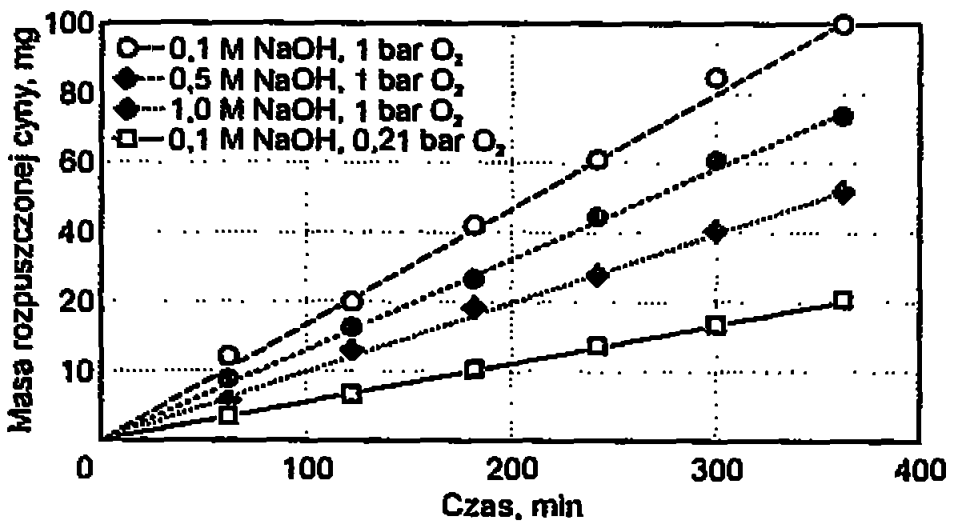
Z kolei cyna zawarta w anionach trioksocynowych(IV) ($[SnO_3]^{2-}$) może być redukowana do cyny dwuwartościowej (w jonie wodorodioksocynowym(II)) zgodnie z reakcją:

$$[SnO_3]^{2-} + Sn + H_2O = 2[HSnO_2]^- \tag{9.5}$$

Proces rozpuszczania cyny jest kontrolowany przez transport tlenu do powierzchni, na której zachodzi reakcja. Innymi słowy czynnikiem limitującym szybkość procesu będzie reakcja:

$$0{,}5O_2 + H_2O + 2e^- = 2OH^- \tag{9.6}$$

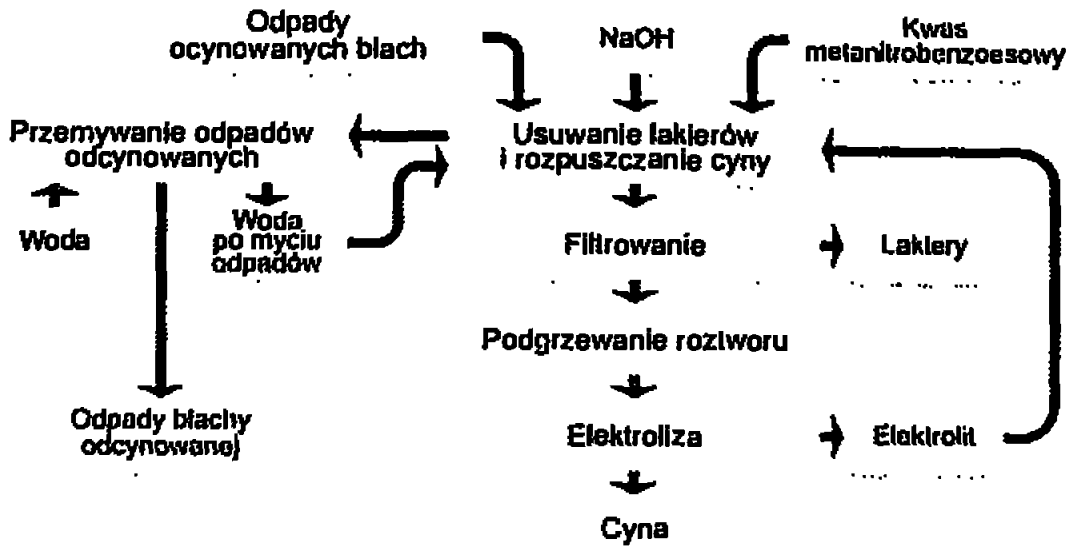
Zachodzenie tej reakcji będzie ograniczane przez obecność NaOH. Rysunek 9.4 potwierdza tę prawidłowość, a ponadto sugeruje, że proces rozpuszczania cyny jest proporcjonalny do ciśnienia parcjalnego tlenu nad układem. Celem przyspieszenia szybkości rozpuszczania się cyny do roztworu dodajemy substancji utleniającej.



Rys. 9.4. Szybkość rozpuszczania się cyny w funkcji czasu [7]

9.4. Odzysk cyny w procesie ługowania i elektrolizy

Istniejące technologie odzysku cyny z powierzchni blach białych wykorzystują właściwości układu równowag przedstawionego na rysunku 9.3. Za przykład może posłużyć technologia stosowana w ZC „Silesia". Schemat procesu (ZC „Silesia") odzysku cyny z odpadów blach ocynowanych, a następnie lakierowanych ilustruje rysunek 9.5.



Rys. 9.5. Schemat procesu przerobu blach białych w ZC „Silesia" [8]

Odpady blachy pokryte cyną i lakierami ochronnymi są ługowane w obrotowym bębnie ługującym. Do ługowania używany jest roztwór ługu sodowego z dodatkiem kwasu metanitrobenzoesowego. Na skutek obrotu bębna ługującego kawałki blachy trąc się między sobą, uszkadzają warstwę lakieru, dzięki czemu czynnik ługujący dociera do warstwy cyny, powodując jej rozpuszczanie w formie cynianu sodowego. Proces rozpuszczania cyny jest kontrolowany przez transport tlenu do powierzchni reakcji:

$$0{,}5O_2 + H_2O + 2e^- = 2OH^- \tag{9.7}$$

Ponieważ transport tlenu z otoczenia jest bardzo wolny, do roztworu dodaje się utleniacze organiczne, które można regenerować za pomocą powietrza. Takim utleniaczem może być kwas metanitrobenzoesowy (NO_2-C_6H_4-COOH). Zastosowanie kwasu metanitrobenzoesowego pozwala na znacznie szybszy przebieg reakcji tworzenia heksahydoksocynianu(IV) sodu ($Na_2[Sn(OH)_6]$):

$$\begin{aligned} &5Sn + 12H_2O + 4(NO_2C_6H_4COO)^- = \\ &= 5Sn(OH)_4 + 2(C_6H_4COONH - NHC_6H_4COO)^{2-} \end{aligned} \tag{9.8}$$

$$5Sn(OH)_4 + 10NaOH = 5Na_2[Sn(OH)_6] \tag{9.9}$$

Odpady blachy po usunięciu cyny są przemywane wodą, która jest następnie zawracana do uzupełnienia roztworu ługującego. Roztwór jest filtrowany celem oddzielenia nierozpuszczalnych lakierów. Oczyszczony roztwór po ogrzaniu do temperatury 70 °C przechodzi do elektrolizerów, w których następuje wydzielenie cyny na katodach. Katody i anody są wykonane z blachy stalowej. Po elektrolizie zużyty elektrolit jest zawracany do procesu ługowania. Cyna wydziela się na katodzie zgodnie z reakcjami:

$$Na_2[Sn(OH)_6] = Sn^{4+} + 4OH^- + 2NaOH \tag{9.10}$$

$$Sn^{4+} + 4e^- = Sn \tag{9.11}$$

Natomiast na anodzie wydziela się tlen:

$$4OH^- = 2H_2O + O_2 + 4e^- \tag{9.12}$$

Kwas metanitrobenzoesowy jest odtwarzany dzięki reakcji z tlenem zawartym w kąpieli.

Optymalne parametry ługowania to:

1,12 mol/l NaOH,
0,9 mol/l kwasu metanitrobenzoesowego,
temperatura ługowania 70 °C.

Natomiast proces elektrolizy przebiega w optymalny sposób przy parametrach: 1,25 mol/l NaOH, 0,06 mol/l Na_2CO_3, 0,12 mol/l kwasu metanitrobenzoesowego przy $T = 66–73$ °C.

Jednym z ważniejszych surowców, z których można odzyskać cynę, są puszki konserwowe. Zagospodarowanie ich stanowi bardzo poważny problem ze względu na ich zabrudzenie oraz polakierowane powierzchnie. Wymaga to wykonania wielu czynności przygotowawczych, co wiąże się ze znacznymi nakładami energii, a co za tym idzie z wysokimi kosztami. Mimo to 10–20% cyny pochodzi z odzysku tego metalu z puszek i w miarę upływu lat procent ten wzrasta. Odzysk cyny z odpadów blachy białej nie przedstawia kłopotu, ale w przypadku puszek konserwowych musimy wykonać wiele operacji przygotowawczych. Ługowanie takich odpadów za pomocą ługu sodowego prowadzi do jego szybkiego zmydlenia przez tłuszcze znajdujące się na powierzchni blach. Natomiast spalanie razem z innymi odpadami prowadzi do częściowego utlenienia cyny oraz do utworzenia roztworu stałego Fe-Sn, z którego nie można wyługować cyny. Oprócz tego przerób puszek jest utrudniony przez tzw. zakładki, które tworzą łączenia puszek, gdzie pozostaje około 25% cyny znajdującej się na puszce. Tak więc bez odpowiedniej technologii otwierania zakładek proces odzysku cyny będzie mało efektywny. Nowoczesne technologie idą w tym kierunku, aby puszka zawierała jak najmniej zakładek, co częściowo rozwiązuje ten problem. Zakładki muszą być otwierane, jeśli chcemy odzyskać cynę w możliwie największym stopniu. Częściowe otwarcie za-

kładek następuje w procesach rozdrabniania złomu za pomocą nożyc lub w młynach udarowych. Proces rozdrabniania takiego złomu można prowadzić w podwyższonych temperaturach celem usunięcia lakierów i spalenia zanieczyszczeń. Ponadto przerabiany złom nie może zawierać aluminium powyżej 0,2%, gdyż będzie się ono rozpuszczać w NaOH i tym samym obniżać jego stężenie, a oprócz tego zanieczyszczać elektrolit.

9.5. Anodowe roztwarzanie cyny z powierzchni blach stalowych pokrytych cyną

Jeśli powierzchnia blach białych nie została polakierowana, to można zastosować anodowe roztwarzanie warstwy cyny znajdującej się powierzchni takich blach. Elektrolitem w takim przypadku może być roztwór $NaOH$-Na_2CO_3-$Na_2[Sn(OH)_6]$. Pod wpływem przyłożonego napięcia na anodzie i katodzie będą zachodzić reakcje.

Reakcje na anodzie:

$$Sn + 3OH^- = HSnO_2^- + H_2O + 2e^- \tag{9.13}$$

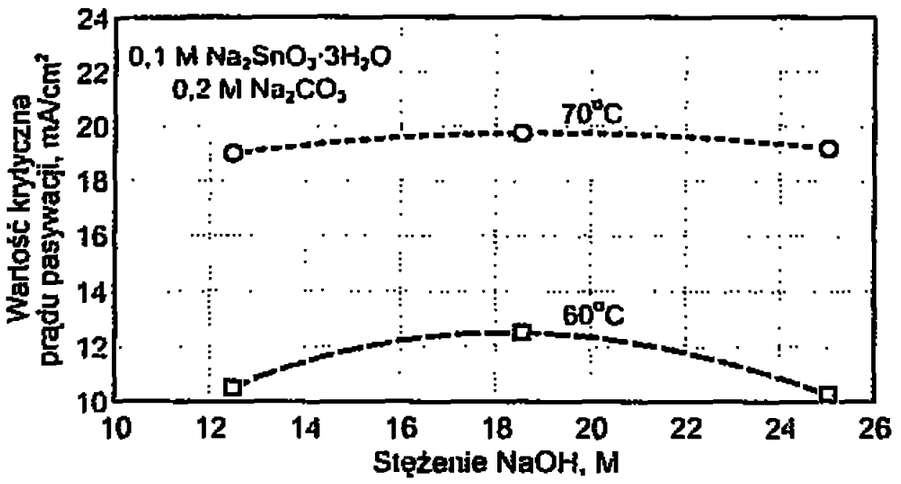
$$HSnO_2^- + 3OH^- + H_2O = Sn(OH)_6^{2-} + 2e^- \tag{9.14}$$

Z powyższych równań wynika, że cyna może występować jako kation dwu- oraz czterowartościowy. W rzeczywistości dominującym jonem jest $Sn(OH)_6^{2-}$. Tak więc na katodzie główną reakcją jest reakcja następująca:

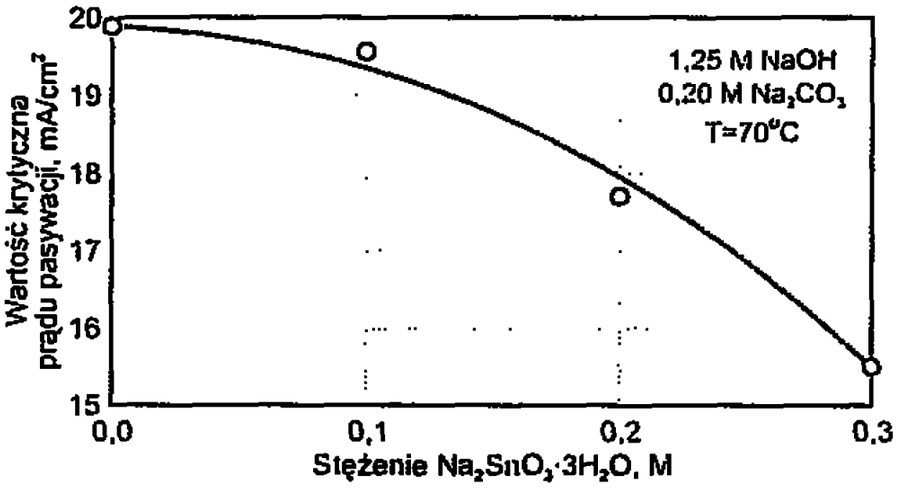
$$Sn(OH)_6^{2-} + 4e^- = Sn + 6OH^- \tag{9.15}$$

Ze względu na małe stężenie jonów wodorowych w roztworach alkalicznych oraz na nadnapięcie wodoru na cynie, które w tych warunkach wynosi około 0,5 V, nie obserwuje się znaczącego wydzielania się wodoru na katodzie.

Zawsze w przypadku elektrolizy występuje zjawisko pasywacji, które może mieć negatywny wpływ na przebieg procesu. Istotną rzeczą jest więc określenie wpływu poszczególnych parametrów procesu elektrolizy na wielkość krytyczną gęstości prądu, przy której zaczyna się pasywacja. Rysunek 9.6 ilustruje wpływ temperatury elektrolitu i stężenia NaOH (przy ustalonych stężeniach innych składników elektrolitu) na wartość krytyczną gęstości prądu pasywacji. Wpływ stężenia heksahydoksocynianu(IV) sodu ($Na_2[Sn(OH)_6]$) na wartość krytyczną prądu pasywacji pokazuje rysunek 9.7. Dodatek $Na_2[Sn(OH)_6]$ eliminuje wydzielanie się gazów na katodzie, dzięki czemu może wydzielać się cyna. Innymi słowy wzrost stężenia $Na_2[Sn(OH)_6]$ ogranicza zachodzenie reakcji ubocznych, przez co zwiększa się wydajność prądowa procesu elektrolitycznego usuwania cyny z blach stalowych. Niestety, jak to pokazuje rysunek 9.7, w miarę wzrostu koncentracji heksahydoksocynianu(IV) sodu ($Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O = Na_2[Sn(OH)_6]$) maleje wartość krytyczna prądu.



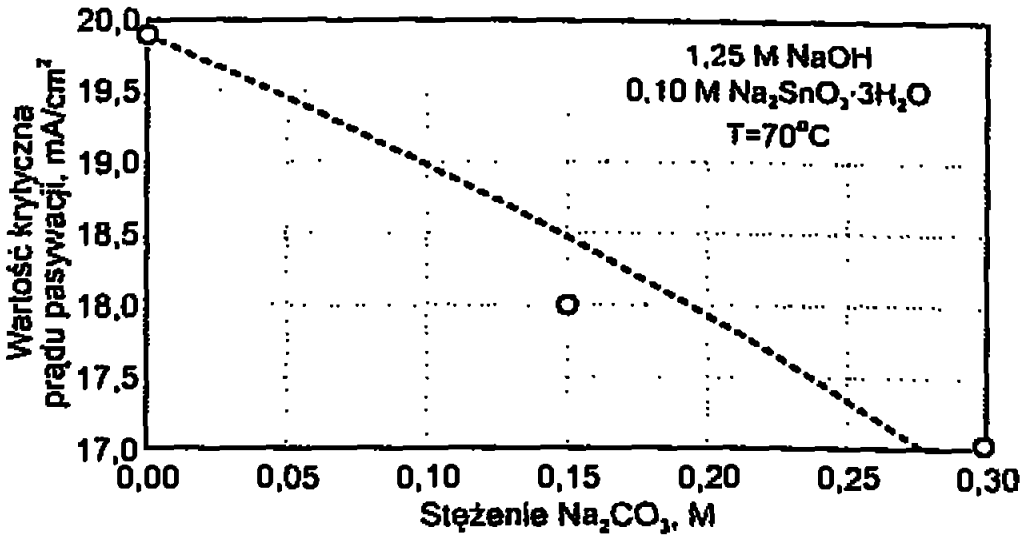
Rys. 9.6. Wpływ temperatury elektrolitu i stężenia NaOH na wartość krytyczną gęstości prądu ($Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O = Na_2[Sn(OH)_6]$) [9]



Rys. 9.7. Wpływ stężeniu $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ na wartość gęstości prądu krytycznego [9]

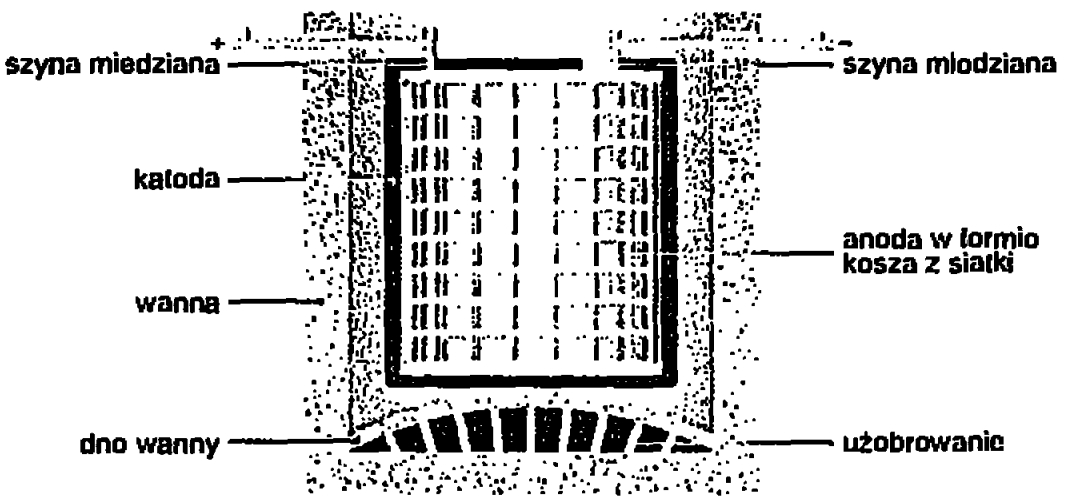
Na_2CO_3 w roztworach zasadowych spełnia rolę buforu, który stabilizuje stężenie NaOH, przeciwdziałając jego gwałtownemu spadkowi. Zbyt duży dodatek sody wywołuje dwa negatywne skutki:

- szybki spadek wartości gęstości prądu krytycznego, co ilustruje rysunek 9.8,
- wzrost oporu elektrolitu, co łączy się ze wzrostem napięcia pomiędzy katodą i anodą, a w konsekwencji powoduje wzrost zużycia energii elektrycznej na jednostkę masy odzyskanej cyny.



Rys. 9.8. Wpływ stężenia Na_2CO_3 na wartość gęstości prądu krytycznego [9]

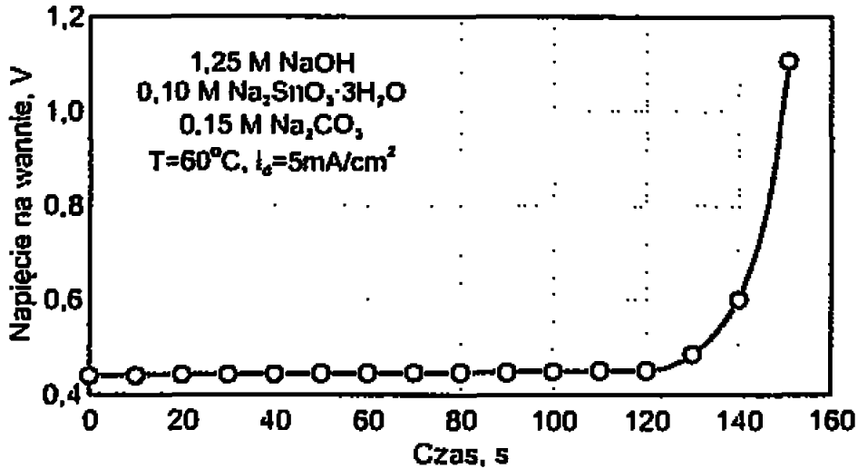
W podsumowaniu można stwierdzić, że optymalne wartości parametrów w procesie elektrolizy cyny wynoszą t = 70 °C; 1,25 M NaOH, 0,1–02 M $Na_2[Sn(OH)_6]$ oraz 0,1–0,2 M Na_2CO_3. Elektrolizę prowadzi się przy gęstości prądu 100–130 A/m^2. W tych warunkach napięcie pomiędzy katodą i anodą wynosi około 1,5 V, a wydajność prądowa około 80%. Schemat elektrolizera ilustruje rysunek 9.9. Odpady przeznaczone do usunięcia z nich cyny umieszcza się w prostokątnych koszach wykonanych z siatki stalowej. Kosze z odpadami blachy ocynowanej są anodami, które umieszcza się w stalowym elektrolizerze, przy czym pomiędzy koszami zawiesza się stalowe katody. Elektrody (anody–katody) są od siebie oddzielone i podłączone do szyn miedzianych, przez które doprowadza się prąd elektryczny.



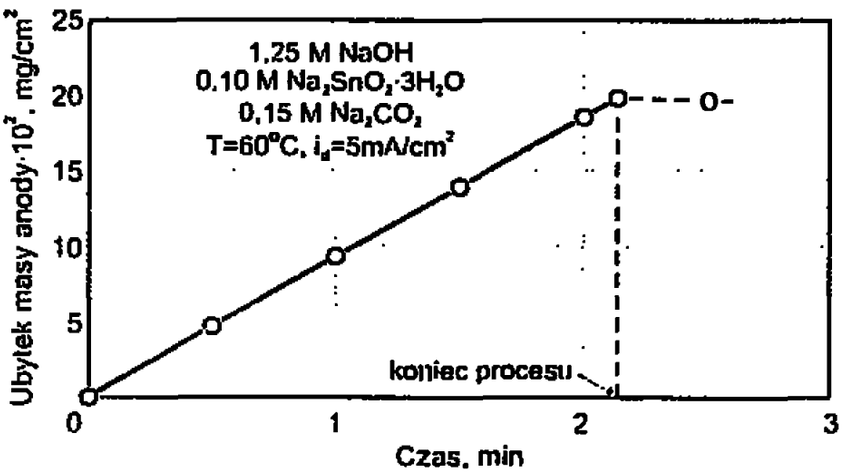
Rys. 9.9. Schemat elektrolizera [10]

Aby zapewnić mały opór elektrolitu, dobiera się odpowiedni stosunek objętości koszy do objętości elektrolitu, który zazwyczaj wynosi 3/5. W jednym koszu umieszcza się około 25 kg odpadów blachy ocynowanej.

Tak prowadzony proces elektrolizy posiada pewne osobliwości. W miarę postępu procesu elektrolizy może się okazać, że napięcie między katodą i anodą zaczyna gwałtownie rosnąć, co pokazuje rysunek 9.10.



Rys. 9.10. Zależność napięcia pomiędzy anodą i katodą od czasu przebiegu procesu elektrolitycznego usuwania cyny [9]



Rys. 9.11. Zależność masy anody od czasu przebiegu procesu usuwania cyny z blachy białej [9]

Ten nagły wzrost napięcia jest wskaźnikiem, że cała cyna znajdująca się na blasze przeszła do roztworu i ten punkt wyznacza koniec procesu anodowego roztwarzania cyny. W wyniku tego żelazo zaczyna być pasywowane, powiększa to opór anody i stąd nagły wzrost napięcia. Rysunek 9.11 pokazuje zmianę masy anody odniesioną do jed-

nostki powierzchni. Jak łatwo zauważyć, strata masy jest proporcjonalna do czasu, ale do pewnego momentu, po czym nie zachodzi już żadna zmiana, ponieważ cała cyna z blachy przeszła do roztworu.

W miarę zachodzenia procesu zawartość Sn i CO_3^{2-} w elektrolicie rośnie, jak również rośnie ilość substancji organicznych, dlatego co pewien czas elektrolit musi być wycofywany i oczyszczany. Proces oczyszczania elektrolitu musi składać się z etapów:

- usunięcia nadmiaru Sn,
- usunięcia zanieczyszczeń,
- uzupełnienia NaOH.

Metoda elektrolityczna posiada niestety wiele wad:

- konieczna jest regeneracja elektrolitu;
- na katodzie wydziela się gąbka cynowa, która sprawia kłopoty przy stapianiu;
- wysokie jest zużycie energii elektrycznej na jednostkę masy odzyskanej cyny;
- metoda jest bardzo pracochłonna;
- utrudnione jest usuwanie cyny z blach, które dodatkowo są pokryte lakierami.

9.6. Odzysk cyny za pomocą chlorowania

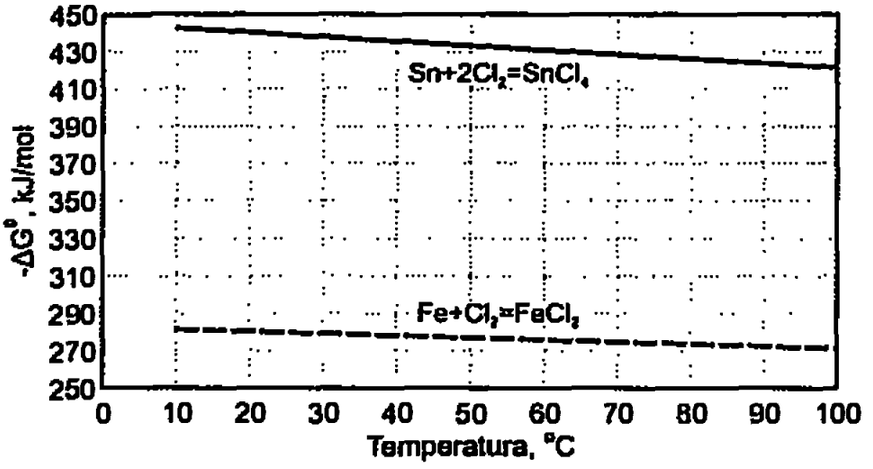
Jeśli złom jest pocynowany, ale nie jest pokryty lakierem, to możliwe jest wykorzystanie bardzo dużego powinowactwa chloru do cyny, znacznie większego niż do żelaza (rys. 9.12). Metoda polega na wykorzystaniu reakcji suchego chloru pod ciśnieniem z cyną, podczas gdy żelazo pozostaje nienaruszone (pod warunkiem, że nie ma wilgoci w układzie).

$$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4 \qquad (9.16)$$

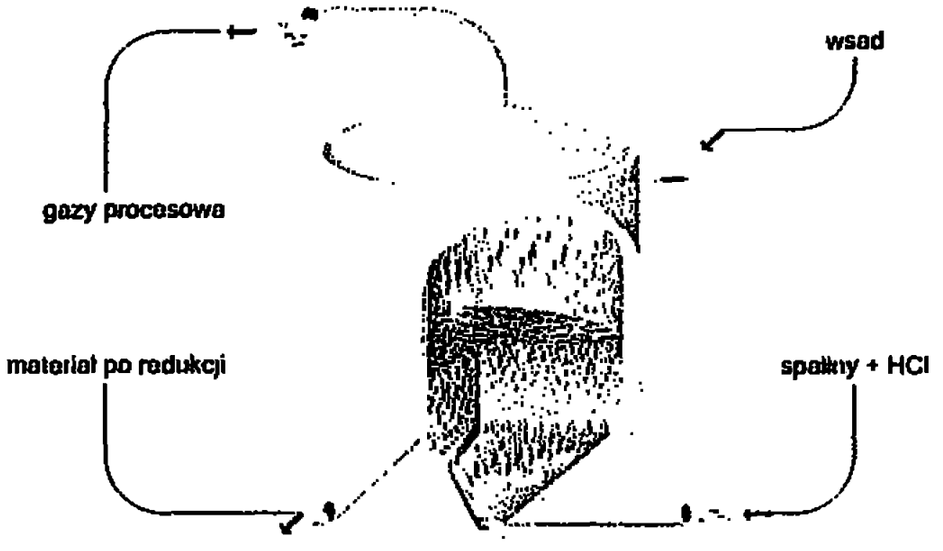
Temperatura procesu nie może przekraczać 38 °C, co wydatnie ogranicza reakcję chloru z żelazem. Jest to bardzo istotny parametr, ponieważ reakcja chloru z żelazem ma charakter autokatalityczny, co oznacza, że raz zapoczątkowana przebiega z coraz większą szybkością.

Proces został opatentowany (1854) w Anglii i zastosowany w przemyśle w kilku wariantach. Polega na umieszczeniu częściowo sprasowanego złomu w szczelnych reaktorach wykonanych z żelaza, przez które przepuszcza się suchy chlor pod ciśnieniem około 2 atm. Temperatura wnętrza reaktora jest ściśle kontrolowana, aby nie przekroczyła 38 °C. W tym celu stosuje się cyrkulację chloru, który przed ponownym wprowadzeniem do reaktora jest oziębiany.

Innym przykładem zastosowania chlorowania jest proces Billitona [11], który był przeznaczony (próby pilotażowe) do ekstrakcji cyny z ubogich koncentratów tego metalu. Proces może być prowadzony w warstwie fluidalnej w atmosferze redukującej, przy czym czynnikiem chlorującym jest gazowy HCl w temperaturze 700–800 °C (rys. 9.13).



Rys. 9.12. Zmiana standardowej energii swobodnej dla reakcji tworzenia chlorków cyny (IV) i żelaza (II)



Rys. 9.13. Schemat reaktora z warstwą fluidalną do odzysku cyny

Gorące spaliny powstałe z niepełnego spalania gazu ziemnego lub oleju i gazowy HCl o temperaturze 700–800 °C są podawane od dołu pieca, gdzie dzięki dyszom są rozdzielane równomiernie na całym przekroju pieca. Dzięki dużej szybkości gazów i małym rozmiarom ziarenek wsadu tworzą warstwę fluidalną, co sprzyja zachodzeniu reakcji. Alternatywą dla reaktora z warstwą fluidalną jest zastosowanie pieca przewałowego. Technologia może być zastosowana do odzysku cyny ze szlamów i zgarów po ich rozdrobnieniu. Zasadnicza reakcja zachodząca w reaktorze to:

$$SnO_2 + CO + 2HCl = SnCl_2 + CO_2 + H_2O \qquad (9.17)$$

Reakcję (9.17) możemy potraktować jako reakcję sumaryczną dwóch następujących reakcji:

$$SnO_2 + 2HCl = SnCl_2 + H_2O + 0{,}5O_2 \tag{9.18}$$

$$CO + 0{,}5O_2 = CO_2 \tag{9.19}$$

Reakcja (9.19) jest odpowiedzialna za kontrolę ciśnienia tlenu w reaktorze. Należy zaznaczyć, że ciśnienie tlenu w reaktorze możemy kontrolować za pomocą innej reakcji:

$$H_2 + 0{,}5O_2 = H_2O \tag{9.20}$$

Stała równowagi dla reakcji (9.18) wynosi:

$$K_p = \frac{p_{SnCl_2} \cdot p_{H_2O}}{p_{HCl}^2} \cdot p_{O_2}^{0,5} = \left(\frac{p_{SnCl_2}}{p_{HCl}} \right)^2 \cdot p_{O_2}^{0,5} \tag{9.21}$$

Ponieważ $SnCl_2$ i H_2O powstają z HCl, to możemy w równaniu (9.21) przyjąć $p_{SnCl_2} = p_{H_2O}$. Jeśli przyjmiemy, że proces zachodzi w temperaturze 727 °C (1000 K), to wartość stałej wyniesie [6]:

$$K_{1000\,K} = \left(\frac{p_{SnCl_2}}{p_{HCl}} \right)^2 \cdot p_{O_2}^{0,5} = 5{,}693 \cdot 10^{-9} \tag{9.22}$$

W reaktorze możemy wyróżnić dwie strefy. W dolnej strefie wprowadza się mieszaninę gazów HCl + CO + gaz nośny, którym są spaliny. Natomiast do górnej strefy reaktora wprowadza się materiał zawierający cynę. Jeśli założymy, że stosunek p_{SnCl_2}/p_{HCl} w dolnej części reaktora będzie wynosił 0,1, a w górnej części reaktora 1,0, to należy zapytać jaki musi być potencjał tlenu w dolnej i górnej strefie pieca. Z równania (9.22) obliczymy, że w temperaturze 1000 K:

- w strefie dolnej ciśnienie tlenu powinno wynosić $3{,}24 \cdot 10^{-13}$ atm.,
- w strefie górnej ciśnienie tlenu powinno wynosić $3{,}24 \cdot 10^{-17}$ atm.

Ze stałej równowagi reakcji (9.19) możemy wyznaczyć stosunek p_{CO_2}/p_{CO}, który w temperaturze 1000 K wyniesie [6]:

$$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = K \cdot p_{O_2}^{0,5} = 1{,}622 \cdot 10^{10} \cdot p_{O_2}^{0,5} \tag{9.23}$$

Wobec tego stosunek p_{CO_2}/p_{CO} w gazach procesowych powinien wynosić:

- w strefie dolnej $p_{CO_2}/p_{CO} = 9232{,}0$,
- w strefie górnej $p_{CO_2}/p_{CO} = 92{,}32$.

Otrzymane wyniki obliczeń sugerują, że gazy procesowe mogą być słabo redukcyjne (np. $p_{CO_2}/p_{CO} = 90$).

W reaktorze mogą przebiegać reakcje uboczne i na przykład, powstały chlorek cyny może być utleniany zgodnie z reakcją:

$$2SnCl_2 + O_2 = SnCl_4 + SnO_2 \tag{9.24}$$

Stała równowagi tej reakcji w 1000 K wynosi [6]:

$$K_p = \frac{p_{SnCl_4}}{p^2_{SnCl_2} \cdot p_{O_2}} = 6{,}053 \cdot 10^{13} \tag{9.25}$$

Wysoka wartość stałej świadczy o tym, że przy relatywnie wysokim ciśnieniu tlenu (np. $p_{O_2} = 0{,}21$ atm.) praktycznie cały $SnCl_2$ przejdzie w $SnCl_4$. Aby temu zapobiec, musimy w reaktorze zapewnić relatywnie niskie ciśnienie tlenu, ale aby oszacować wartość równowagowego ciśnienia tlenu, musimy dokonać pewnych założeń, a mianowicie możemy przyjąć, że tylko 0,1% $SnCl_2$ może ulec utlenieniu. Z bilansu masy dla reakcji (9.24) wynika, iż wówczas p_{SnCl_2} będzie wynosić 0,999 ciśnienia początkowego, a p_{SnCl_4} wyniesie 0,001 ciśnienia początkowego p_{SnCl_2}. Jeśli początkowe ciśnienie chlorku cynawego $p_{SnCl_2} = 0{,}1$ atm., to wówczas możemy obliczyć z równania (9.25) równowagowe ciśnienie tlenu, które musi być w reaktorze, aby nie następowało utlenienie $SnCl_2$.

$$p_{O_2} = 1{,}65 \cdot 10^{-16} \text{ atm.} \tag{9.26}$$

Jest to ciśnienie wyższe aniżeli to, które musi być w reaktorze, aby zachodziła reakcja (9.18). Uwzględniając to, że dane termodynamiczne są obarczone błędem, możemy dla bezpieczeństwa zmniejszyć ciśnienie tlenu w reaktorze. Innymi słowy zamiast $p_{CO_2}/p_{CO} = 92{,}32$, możemy przyjąć, że ta wielkość winna wynosić 50 lub jeszcze mniej i zapewnić szybkie schładzanie gazów procesowych.

Metaliczną cynę otrzymuje się z chlorków cyny przez ich zamianę na wodorotlenki, które następnie przeprowadza się na drodze pirometalurgicznej w metal.

$$SnCl_4 + 2Ca(OH)_2 = 2CaCl_2 + Sn(OH)_4 \tag{9.27}$$

$$SnCl_2 + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + Sn(OH)_2 \tag{9.28}$$

$$Sn(OH)_4 = SnO_2 + 2H_2O \tag{9.29}$$

$$Sn(OH)_2 + 0{,}5O_2 = SnO_2 + H_2O \tag{9.30}$$

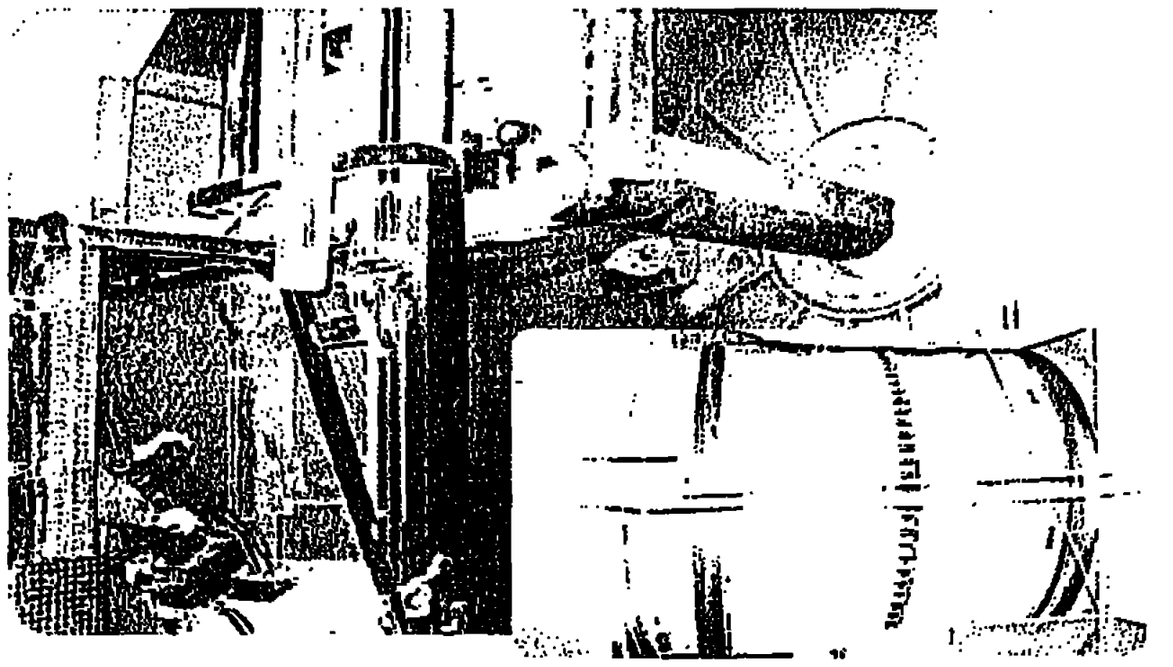
$$SnO_2 + C = Sn + CO_2 \tag{9.31}$$

Metoda ta nie ma bezpośredniego zastosowania w przypadku, gdy powierzchnia blach pokryta jest lakierami, które uniemożliwiają dostęp chloru do cyny. W takim przypadku musimy przygotować wsad, usuwając z powierzchni blach tłuszcze oraz lakiery. Tłuszcze i lakiery usuwamy przez mycie złomu w gorącym roztworze sody (3–5% Na_2CO_3), a następnie przemywamy 1,5-procentowym roztworem kwasu solnego.

Chlorowanie cyny może być zastąpione nasiarczaniem, którego celem jest utworzenie lotnego SnS_2. Niezależnie czy będziemy chlorować, czy też nasiarczać wsad, to w każdym z tych przypadków musimy zapewnić w reaktorze atmosferę redukcyjną, np. przez dodanie koksu [12].

9.7. Odzysk cyny w krótkich piecach obrotowych (KPO)

Podobnie jak w przypadku ołowiu odzysk cyny można prowadzić w krótkich piecach obrotowych. Ogólny widok krótkiego pieca obrotowego przedstawia rysunek 9.14, który to piec jest pomniejszoną wersją pieca obrotowego o średnicy około 3,5 m i długości około 4,5 m. Pojemność takiego pieca wynosi 9–10 m^3 i jest on opalany gazem lub mazutem, przy czym dmuch jest często wzbogacony w tlen. Natomiast krótki piec obrotowy nie jest pochylony w stosunku do poziomu.



Rys. 9.14. Krótki piec obrotowy. Widok z przodu i załadunek wsadu z boku

Zaletą krótkich pieców obrotowych jest to, że można w nich przerabiać bardzo złożone materiały o bardzo różnych składach. Cyna w tych materiałach występuje w postaci tlenkowej (SnO_2), metalicznej (Sn), cynianów różnych metali ($MeSnO_3$) oraz skomplikowanych związków z siarką, antymonem, arsenem, itp. W żużlach cyna

występuje na dwóch stopniach utlenienia, w przypadku niskich ciśnień tlenu cyna rozpuszcza się w żużlu jako (SnO) [13]. Ponadto cyna występuje w postaci SnO_2 w przypadku wysokich ciśnień parcjalnych tlenu [13] . Zawartość cyny w przerabianych materialach waha się w szerokich granicach 3–40% i są to dla przykladu pyly z odpylania gazów procesowych powstających podczas procesów odzysku innych metali (np. Cu) z surowców wtórnych, „keki" filtracyjne powstające w procesach uzdatniania ścieków przemyslowych, metal „cementacyjny" powstający podczas oczyszczania elektrolitów metodą cementacji, zgary i odpady powstające przy pokrywaniu cyną blach stalowych. Reduktorem jest węgiel wymieszany ze wsadem. Z uwagi na złożony charakter wsadu otrzymujemy nie czystą cynę, ale stop cyny, przy czym głównym skladnikiem jest przeważnie ołów. Procesy redukcji zachodzące w piecu możemy przedstawić w formie szeregu reakcji:

$$Cu_2O + CO = 2[Cu]_{stop} + CO_2 \quad (9.32)$$

$$PbO + CO = [Pb]_{stop} + CO_2 \quad (9.33)$$

$$SnO_2 + CO = SnO + CO_2 \quad (9.34)$$

$$SnO + CO = [Sn]_{stop} + CO_2 \quad (9.35)$$

.....

$$FeO + CO = [Fe]_{stop} + CO_2 \quad (9.36)$$

$$C + CO_2 = 2CO \quad (9.37)$$

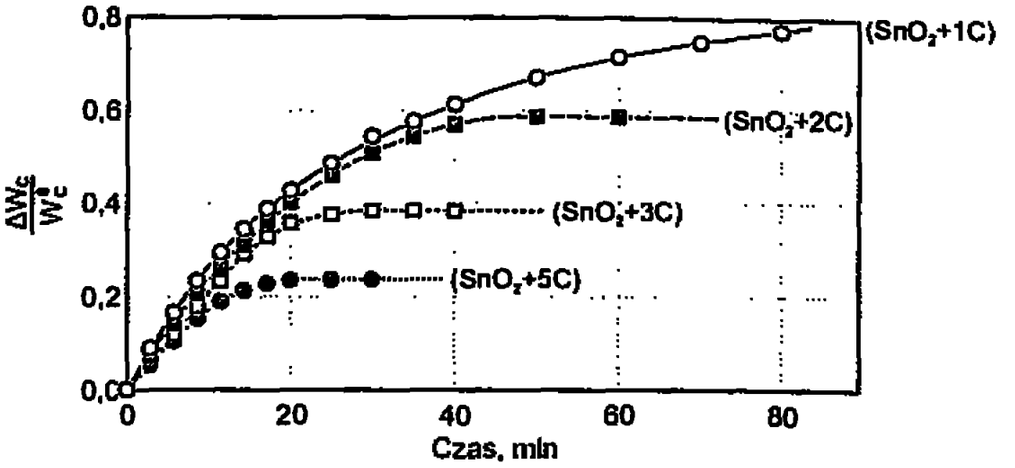
Szybkość redukcji wsadu zawierającego cynę będzie kontrolowana przez szybkość reakcji (9.37), która w przypadku większości procesów metalurgicznych jest etapem najwolniejszym.

Z drugiej strony może zaistnieć taka sytuacja, że redukowane metale będą katalizować reakcję Boudouarda. Stosowanie nadmiaru reduktora nie przyspiesza redukcji SnO_2. Rysunek 9.15 ilustruje wyniki badań laboratoryjnych nad redukcją SnO_2 węglem [14].

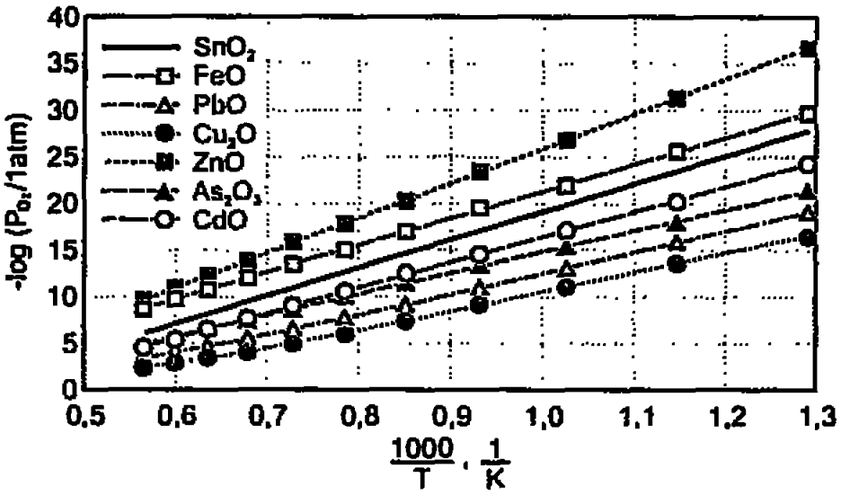
Tlenki metali zawarte we wsadzie są na początku procesu redukowane ze stanu stalego, a następnie z utworzonego żużla. Zbyt szybkie utworzenie się żużla powoduje większe straty cyny, ponieważ czas potrzebny na redukcję metali z fazy ciekłej jest znacznie dłuższy. Sklad otrzymywanego stopu Pb-Sn-Sb-Bi-...-Fe zależy przede wszystkim od rodzaju materialu wsadowego. Stopień wyredukowania poszczególnych metali zależy od ich procentowego udzialu we wsadzie, rodzaju połączeń z innymi pierwiastkami oraz powinowactwa do tlenu. Miarą powinowactwa metalu do tlenu jest

wielkość równowagowego ciśnienia tlenu nad układem składającym się z danego metalu i jego tlenku zgodnie z reakcją:

$$2/q\,\mathrm{Me}_p\mathrm{O}_q = 2p/q\,\mathrm{Me} + \mathrm{O}_2 \tag{9.38}$$



Rys. 9.15. Wpływ nadmiaru węgla na kinetykę redukcji SnO_2 [14]. Wielkość $\Delta W_C/W_C^0$ oznacza frakcję węgla zużytą do redukcji SnO_2



Rys. 9.16. Zależność ciśnienia równowagowego tlenu nad tlenkami metali od temperatury

Rysunek 9.16 ilustruje zależność równowagowego ciśnienia tlenu nad niektórymi tlenkami metali od temperatury. Analiza rysunku 9.16 prowadzi do następujących wniosków:

- faza metaliczna będzie się składać z bardzo wiele metali,
- redukcja cyny wymaga w piecu silnie redukującej atmosfery.

W konsekwencji po kilku godzinach procesu w KPO otrzymamy następujące produkty:

- stop wieloskładnikowy, którego skład chemiczny będzie się wahał w szerokich granicach:
  Sn – 25–55%; Pb – 30–65%; Sb – 1–5%; Cu – 1–10%; As – 0–1%; Cd – 0–1%; Bi – 0–1%
- żużel:
  Sn – 1–5%; Pb – 0–0,5%, FeO – 2–20%; CaO – 3–15%; SiO_2 – 1–20%; Na_2O – 4–18%; ZnO – 1– 8%
- pyły:
  Sn – 10–15%; Pb – 10–20%; Zn – 5–10%.

9.8. Fumingowanie żużli cynowych

Zawartość cyny w żużlach pochodzących z procesów wytopu tego metalu zarówno z surowców pierwotnych, jak i wtórnych jest zawsze duża. Powinowactwa cyny i żelaza do tlenu nie różnią się znacząco między sobą (rys. 9.16) i obniżenie zawartości cyny w żużlu musi się wiązać z równoczesną redukcją tlenku żelaza, którego zawartość w żużlach jest zazwyczaj znaczna. Rozważymy równowagę reakcji:

$$[Sn]_{stop} + (FeO)_{żużel} = [Fe]_{stop} + (SnO)_{żużel} \tag{9.39}$$

Stałą równowagi tej reakcji określa równanie:

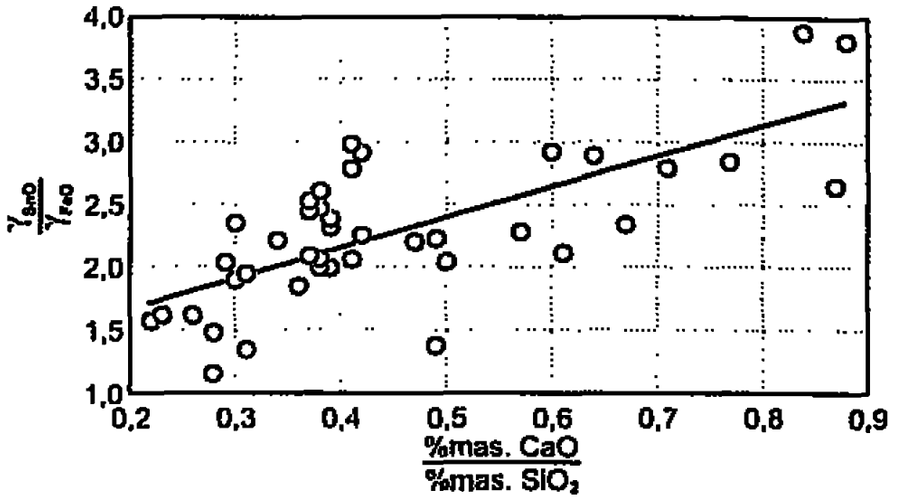
$$K = \frac{x_{Fe} \cdot x_{(SnO)}}{x_{[Sn]} \cdot x_{(FeO)}} \cdot \frac{\gamma_{Fe}\gamma_{(SnO)}}{\gamma_{[Sn]}\gamma_{FeO}} \tag{9.40}$$

Zakładając, że drugi człon wyrażenia można przyjąć (w ograniczonym zakresie stężeń) za stały, możemy wówczas napisać przybliżoną zależność:

$$\left(\frac{\%Sn}{\%Fe}\right)_{żużel} \approx const \cdot \left[\frac{\%Sn}{\%Fe}\right]_{stop} \tag{9.41}$$

Oznacza to, że obniżenie zawartości cyny w żużlu wiąże się z redukcją dużej ilości tlenku żelaza, stąd procesy wytopu cyny są zazwyczaj dwuetapowe. W pierwszym etapie ilość reduktora jest mniejsza, niż to wynika ze stechiometrii reakcji redukcji SnO_2, a po usunięciu cyny z pieca dodaje się reduktor w dużym nadmiarze celem obniżenia

zawartości cyny w żużlu do możliwie niskiego poziomu. W tym etapie otrzymuje się stop Sn-Fe, z którego po schłodzeniu uzyskuje się cynę oraz stop stały żelaza i cyny, który zawraca się do pieca. Ponadto otrzymujemy żużel odpadowy o małej zawartości cyny. Rankin [15] przeprowadził badania nad równowagą w układzie stop Sn-Fe/żużel SiO_2-FeO-CaO-Al_2O_3-SnO, w których pokazał, że człon $\gamma_{[Fe]} \cdot \gamma_{(SnO)}/\gamma_{[Sn]} \cdot \gamma_{(FeO)}$ nie jest wielkością stałą, a w szczególności stosunek $\gamma_{(SnO)}/\gamma_{(FeO)}$ zmienia się liniowo wraz ze zmianą (% CaO)/(% SiO_2). Rysunek 9.17 ilustruje tę korelację.



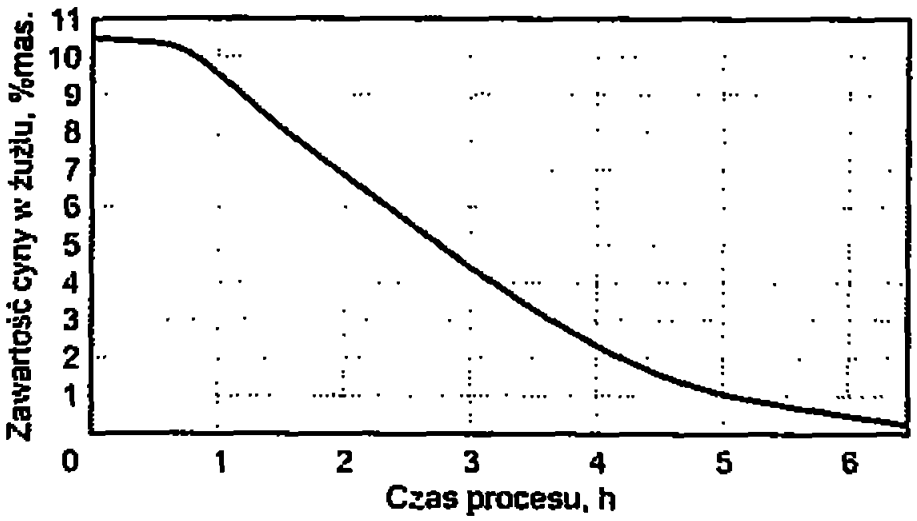
Rys. 9.17. Korelacja pomiędzy $\gamma_{SnO}/\gamma_{FeO}$ a stosunkiem % mas. CaO/% mas. SiO_2 w przypadku żużli cynowych w temperaturze 1200 °C [15]. Składy badanych żużli wahały się w szerokich granicach: % Fe/% SiO_2 – 0,14÷0,95; % SnO – 2÷35; % Al_2O_3 – 0÷21

Uzyskane w badaniach przez Rankina wyniki wskazują, że wzrost w żużlu stosunku % CaO/% SiO_2 oraz temperatury będzie sprzyjał odzyskowi cyny.

Alternatywą jest fumingowanie żużli cynowych. Proces fumingowania żużli został po raz pierwszy zastosowany w hucie cyny w Vinto, Boliwia [16]. Proces polega na wtryskiwaniu do żużla cynowego rozdrobnionego pirytu oraz oleju, w wyniku czego tworzy się lotny siarczek cyny(IV) (SnS_2) oraz tlenek cyny(II) (SnO), który także posiada dużą lotność:

$$SnO_2 + 2FeS = SnS_2 + 2FeO \qquad (9.42)$$

Lotne związki cyny są wyłapywane w odpylni gazów. Na każdą tonę żużla zużywa się w warunkach huty cyny w Vinto 250 kg pirytu (FeS_2) oraz 280 kg oleju. Piec do fumingowania mieści około 11 Mg żużla a proces trwa 6,5 godziny. Przykładowy wykres obrazujący zmianę zawartości cyny w fumingowanym żużlu przedstawia rysunek 9.18.



Rys. 9.18. Zmiana stężenia cyny w żużlu poddanym procesowi fumingowania [16]

Gazy procesowe po opuszczeniu pieca są spalane w komorze dopalania:

$$SnS_2 + 3O_2 = SnO_2 + 2SO_2 \tag{9.43}$$

$$SnO + 0{,}5O_2 = SnO_2 \tag{9.44}$$

$$CO + 0{,}5O_2 = CO_2 \tag{9.45}$$

Ciepło gazów procesowych po ich dopaleniu jest częściowo odzyskiwane, a SnO_2 jest wyłapywane w wysokotemperaturowej odpylni workowej.

9.9. Warunki przechodzenia cyny do pyłów

Otrzymywanie cyny w KPO wymaga zapewnienia atmosfery redukcyjnej, co sprawia, że cyna będzie przechodzić nie tylko do stopu i żużla, ale także do fazy gazowej. Kellog [17] badał warunki formowania się metastabilnego tlenku cyny(II) SnO oraz jego polimerów $(SnO)_n$ w zależności od ciśnienia parcjalnego tlenu w układzie Sn(*c*)-O_2. Tlenek cyny(II) SnO oraz jego polimery $(SnO)_n$ wykazują znaczne prężności par (rys. 9.19) w temperaturach, w których przebiegają procesy metalurgiczne.

W przeciwieństwie do SnO i $(SnO)_n$ prężność cyny w zakresie temperatur od punktu topnienia do 1600 K jest bardzo mała. Tworzenie SnO i polimerów $(SnO)_n$ sprzyja podwyższaniu prężności tlenu w przypadku zachodzenia reakcji:

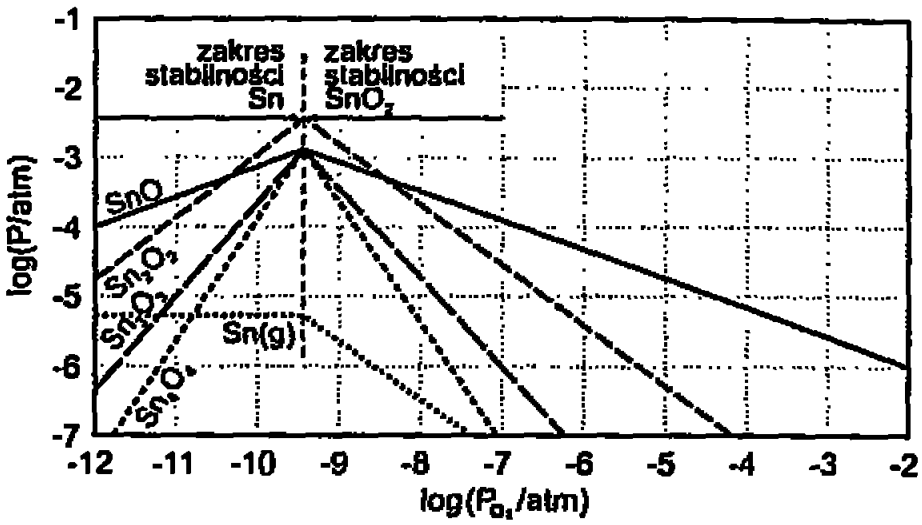
$$SnO_2 = SnO + 0{,}5O_2 \tag{9.46}$$

Równocześnie prężność tlenu będzie obniżana, jeśli powstawanie SnO i polimerów $(SnO)_n$ będzie wynikiem zachodzenia reakcji:

$$Sn + 0{,}5O_2 = SnO \tag{9.47}$$

Wzajemne oddziaływanie pomiędzy tymi dwoma przeciwstawnymi tendencjami prowadzi w rezultacie do wystąpienia maksimum ciśnienia $SnO_{(g)}$ przy prężności tlenu odpowiadającej równowadze reakcji:

$$SnO_2 + Sn = 2SnO \tag{9.48}$$



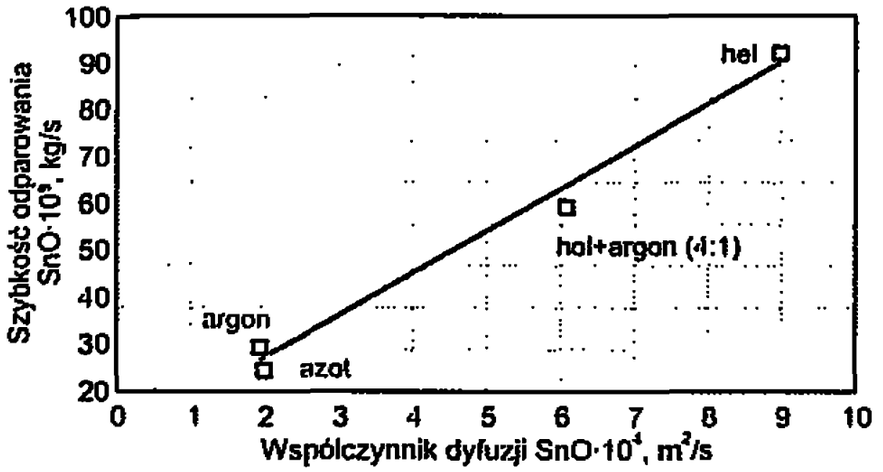
Rys. 9.19. Zależność prężności cyny (zawartej w różnych związkach) od ciśnienia tlenu w temperaturze 1500 K [17]

Prężności cyny (zawartej w SnO i $(SnO)_n$) wykazują maksymalne wartości dla równowagowego ciśnienia tlenu reakcji utleniania ciekłej cyny do $SnO_{2(s)}$. Przy stosunkowo wysokich lub bardzo niskich ciśnieniach tlenu $SnO_{(g)}$ staje się dominującym związkiem, a udziały polimerów są mało istotne. Natomiast SnO jest tlenkiem niestabilnym i rozkłada się na Sn i SnO_2:

$$2SnO = Sn + SnO_2 \tag{9.49}$$

Powyższy mechanizm jest odpowiedzialny za to, że w licznych procesach odzysku metali z surowców wtórnych powstające pyły zawsze zawierają cynę, o ile jest ona obecna we wsadzie.

Relatywnie wysoka prężność SnO i $(SnO)_n$ może być wykorzystana do obniżenia zawartości tego metalu w żużlach. Proces odparowania SnO z żużli jest kontrolowany przez dyfuzję SnO w fazie gazowej (rys. 9.20).



Rys. 9.20. Zależność szybkości odparowania SnO z żużla SiO_2-SnO-Al_2O_3 od współczynnika dyfuzji w fazie gazowej nad żużlem [18]

Obniżenie stężenia SnO nad powierzchnią żużla przyspieszy transport SnO z żużla do fazy gazowej, co przyczyni się do obniżenia zawartości cyny w żużlu. Tabela 9.2 obrazuje zmianę masy odparowanego SnO z żużla SiO_2-SnO-Al_2O_3 w przypadkach, gdy do gazu obojętnego dodamy CO, który będzie redukował gazowy SnO:

$$SnO_{(g)} + CO = Sn_{(l)} + CO_2 \qquad (9.50)$$

Tabela 9.2

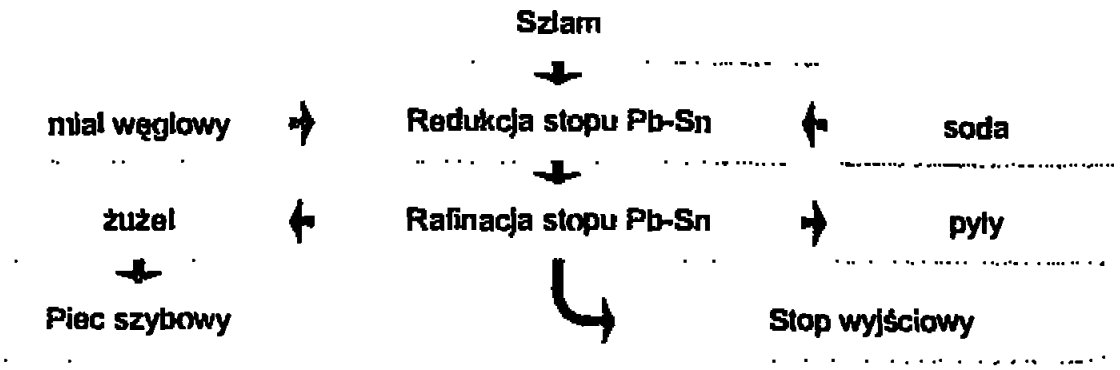
Masa SnO odparowana z żużlu w czasie 8100 sekund w zależności od składu fazy gazowej [18]

Gaz	Masa odparowanego SnO · 10^3, kg
Argon	0,18
Hel	0,41
75% Ar + 25% CO	0,84
75% He + 25% CO	0,73

9.10. Przerób szlamów cynowo-ołowiowych

Podczas produkcji metali ze źródeł pierwotnych, a przede wszystkim wtórnych, uzyskuje się duże ilości pyłów, które między innymi zawierają cynę. Takie pyły ługuje się celem usunięcia cynku i miedzi i w efekcie otrzymuje się szlamy ołowiowo-cynowe, które średnio zawierają: Sn – 8,5%, Cu – 0,75%, Pb – 16%, Zn – 18%, Fe – 2%, Al – 0,45%, Sb – 0,40%, S – 9,5%, H_2O – 39%.

Mimo procesu ługowania szlamy zawierają jeszcze znaczne ilości cynku, co świadczy o małej efektywności procesu ługowania. Natomiast znaczne ilości siarki świadczą o obecności nierozpuszczalnych siarczanów, np. $PbSO_4$. To sprawia, że proces jest trudny i kosztowny z uwagi na obecność siarki i wilgoć. Schemat przerobu tych szlamów ilustruje rysunek 9.21. Do pieca obrotowego opalanego gazem ładuje się szlam wymieszany z sodą (około 13%) i reduktorem (15%). Proces można podzielić na dwa etapy, przy czym w pierwszym następuje suszenie wsadu (do temperatury 900–1000 °C), a następnie zachodzi redukcja (1100–1250 °C). Po upływie około dwóch godzin można sądzić, że redukcja jest zakończona, przy czym produktami procesu są stop Sn-Pb oraz żużel, który ze względu na duże zawartości metali jest kierowany do pieca szybowego celem dalszej przeróbki. Technologia jest bardzo droga, a podejmowane próby usprawnienia procesu nie przyniosły zbyt dużych efektów ekonomicznych.



Rys. 9.21. Schemat technologii do przerobu szlamów zawierających cynę

9.11. Odzysk cyny ze zgarów ołowiowych

W procesie rafinacji ołowiu powstają zgary ołowiowe (szlikry ołowiowe), które są źródłem cennych metali. Przykładowy skład takich szlikrów jest następujący: 40% Pb, 3,1% Cu, 8% Zn, 1,5–2% Sn i 0,05% In. Przetop tych zgarów z dodatkiem koksu i sody prowadzi do otrzymania ołowiu, do którego przechodzi prawie cała cyna. Cynę z tego ołowiu odzyskuje się przez rafinację za pomocą KOH i KNO_3 w temperaturze 420 °C. Tabela 9.3 prezentuje niektóre metody usuwania cyny z ołowiu.

Tabela 9.3

Pirometalurgiczne metody usuwania cyny z ołowiu

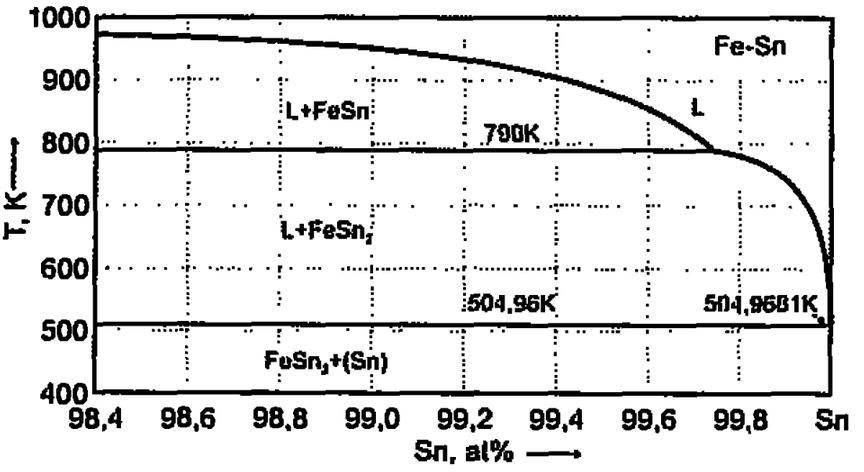
Czynnik rafinujący	Produkt uboczny	Produkt końcowy
Chlorki	Chlorki Sn	$SnCl_4$
O_2 (powietrze)	Tlenki Sn	Sn-metal
O_2 (powietrze)	SnAsSb-żużel	Pb-Sb-Sn
$NaOH + KNO_3$	Żużel	Cynian sodu

9.12. Rafinacja cyny

Cyna otrzymywana z surowców wtórnych za pomocą metod pirometalurgicznych zawiera znaczne ilości zanieczyszczeń, które musimy usunąć, aby odzyskany metal zawierał nie mniej niż 99% Sn. Cynę niespełniającą tego warunku (Sn ≥ 99%) musimy rafinować.

9.12.1. Usuwanie żelaza z cyny

Do najczęściej spotykanego zanieczyszczenia należy żelazo, które można stosunkowo łatwo usunąć metodą likwacji. Wykorzystuje się w tym celu właściwości układu równowag Sn-Fe. Rysunek 9.22 ilustruje fragment układu równowag Sn-Fe od strony cyny.



Rys. 9.22. Fragment układu równowag Sn-Fe

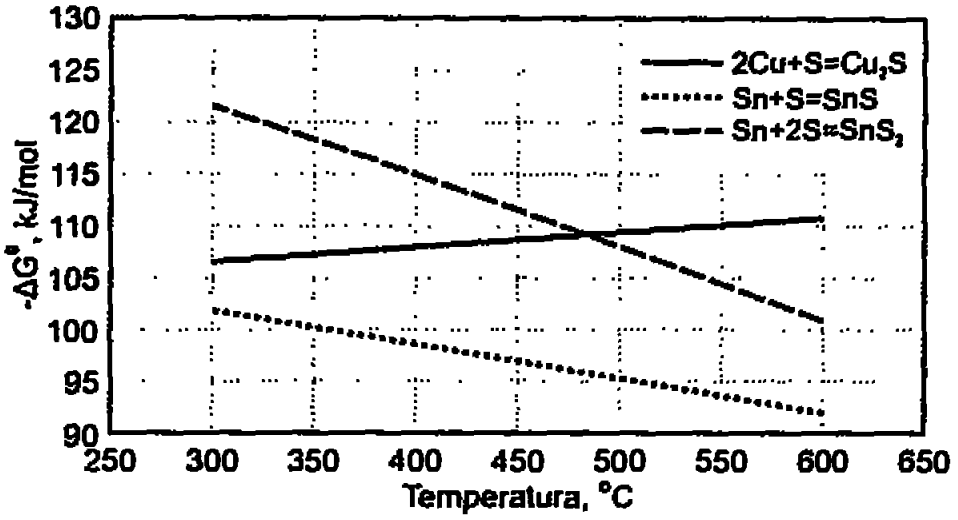
Obniżając temperaturę cyny, która zawiera żelazo, spowodujemy najpierw wydzielanie się stałego żelaza Fe z małą domieszką cyny (Fe(Sn)) (rys. 9.22), a następnie związków międzymetalicznych FeSn i $FeSn_2$ (rys. 9.22). W temperaturze 260 °C zawartość żelaza w cynie nie przekracza 0,006%. W praktyce ta zawartość żelaza może być jeszcze niższa na skutek wydzielania się związków międzymetalicznych żelaza z innymi metalami (As, Sb). Są dwa problemy związane z usuwaniem żelaza z cyny:

- gęstości wydzielających się faz stałych (Fe(Sn), FeSn, $FeSn_2$) niewiele się różnią od gęstości cyny,
- rozmiary wydzieleń są bardzo małe.

Te dwa czynniki sprawiają, że czas rozdziału wydzieleń od cyny jest bardzo długi, dlatego aby przyspieszyć proces przepuszcza się przez cynę gaz (powietrze, para wodna, azot), co powoduje koagulację wydzieleń. Następnie cynę przetrzymuje się przez kilka godzin w piecu likwacyjnym, po czym przepuszcza się ją przez filtry ceramiczne lub wykonane z wełny grafitowej. Oddzielone związki żelaza z cyną zawierają znacznie więcej cyny, aniżeli wynika to z ich stechiometrii i są zawracane do pieca, w którym prowadzi się wytop cyny (KPO, piec elektryczny). Stosuje się także oddzielanie tych wydzieleń za pomocą odwirowywania w centryfudze wysokotemperaturowej.

9.12.2. Usuwanie miedzi z cyny

Mimo dużej różnicy pomiędzy temperaturami topienia miedzi i cyny nic jest możliwe usuwanie miedzi z cyny metodą likwacji. Praktyka przemysłowa usuwania miedzi z cyny polega na wdmuchiwaniu elementarnej siarki do kąpieli w temperaturze około 350 °C [19]. W tej temperaturze powinowactwo cyny do siarki jest większe (rys. 9.23), stąd korzystniej jest przeprowadzić ten proces w temperaturze powyżej 500 °C.

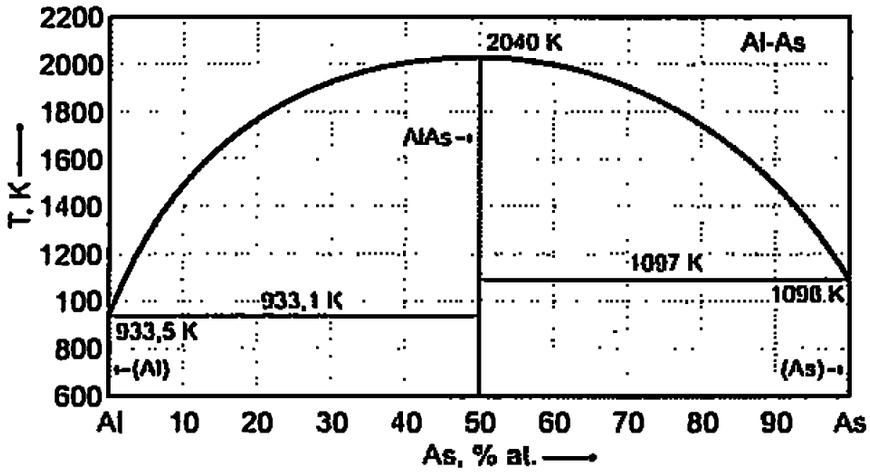


Rys. 9.23. Zmiana energii swobodnej tworzenia się siarczków cyny i miedzi w zależności od temperatury.

Aktywność cyny jest bliska jedności ($a_{Sn} \approx 1$), podczas gdy aktywność miedzi w cynie jest bardzo mała z uwagi na jej niskie stężenie. W konsekwencji powinny się w większym stopniu tworzyć siarczki cyny niż miedzi. Praktyka przemysłowa pokazuje, że można obniżyć stężenie miedzi w cynie nawet do około 0,003%, przy zużyciu około 4 kg siarki na tonę rafinowanej cyny.

9.12.3. Usuwanie arsenu z cyny

Arsen jest zanieczyszczeniem szkodliwym, którego stężenie w cynie musimy obniżyć do zawartości mniejszej aniżeli 0,03%. Część arsenu jest wyprowadzana z cyny podczas usuwania z niej żelaza i miedzi w postaci związków międzymetalicznych. Arsen tworzy z cyną związki międzymetaliczne (AsSn, As_3Sn_4), ale mimo tego proces likwacji nie doprowadzi do obniżenia jego stężenia. Do usuwania arsenu z cyny wykorzystuje się aluminium, które z arsenem tworzy bardzo silny związek międzymetaliczny AlAs (rys. 9.24). Proces prowadzi się w pobliżu temperatury topienia aluminium, jeśli używamy czystego aluminium. Natomiast zastosowanie stopu Al-Sn pozwala na obniżenie temperatury procesu i ograniczenie utleniania aluminium. Stosuje się zazwyczaj dwukrotnie więcej aluminium, aniżeli wynika to ze stechiometrii związku AlAs. Gęstość związku międzymetalicznego AlAs jest mniejsza niż gęstość ciekłej cyny, co ułatwia rozdział faz.



Rys. 9.24. Układ równowag Al-As

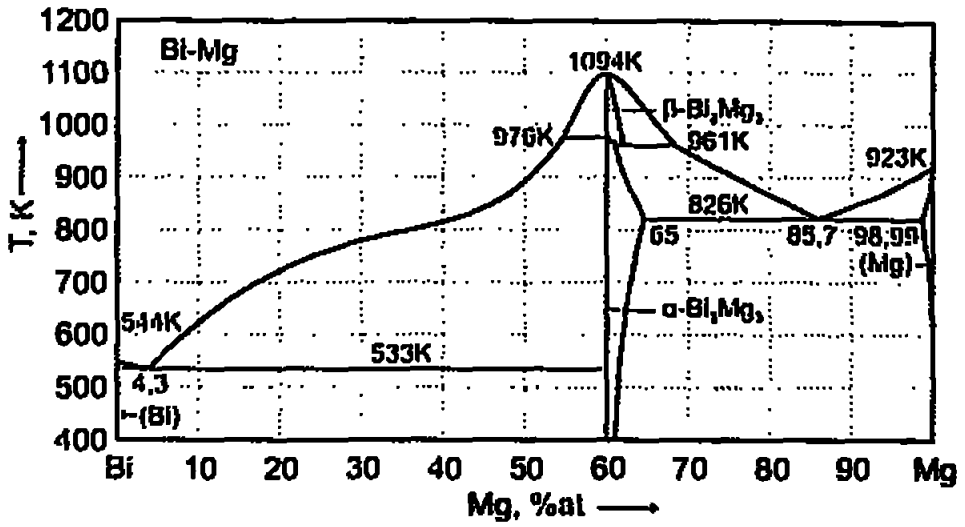
Nadmiar aluminium usuwamy przez utlenianie go za pomocą topnika rafinującego, którym jest mieszanina NaOH + $NaNO_3$.

9.12.4. Usuwanie bizmutu z cyny

Analogicznie jak w przypadku arsenu usuwanie bizmutu z cyny odbywa się w wyniku utworzenia związku międzymetalicznego Bi_2Mg_3 (rys. 9.25).

W tym celu do rafinowanej cyny dodaje się magnezu w ilościach 2–4-krotnie wyższych, aniżeli wynika to ze stechiometrii powstającego związku (Bi_2Mg_3). Dzięki temu zabiegowi możliwe jest usunięcie bizmutu z cyny do poziomu niższego niż 0,05%. Nadmiar magnezu można usunąć z cyny za pomocą chlorku amonu:

$$2NH_4Cl + [Mg]_{Sn} = MgCl_2 + 2NH_3 + H_2 \qquad (9.51)$$



Rys. 9.25. Układ równowag Bi-Mg

9.13. Elektrorafinacja cyny

Rafinacja ogniowa cyny jest procesem wieloetapowym i dlatego bardzo kosztownym. Czystość otrzymanej cyny po takiej rafinacji rzadko przekracza 99,7%, stąd jeśli otrzymany metal (cyna surowa) zawiera nie mniej niż 96% Sn, to elektrorafinacja cyny będzie procesem właściwym do otrzymania metalu wysokiej czystości. Tabela 9.4 podaje dopuszczalne zawartości zanieczyszczeń w cynie anodowej.

Tabela 9.4

Dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń w cynie przeznaczonej do elektrorafinacji [19]

% Sn	% Pb	% Cu	% Sb	% (Cu+Sb)	% Fe
>96	<2	<1	<1	<1.5	<0,04

Elektrolitem może być roztwór kwasu siarkowego zawierający około 100 g/l H_2SO_4, 10 g/l Sn^{2+} i około 2 g/l Sn^{4+}, przy czym są kłopoty z otrzymaniem zwartego osadu katodowego.

Niestety jest to również proces drogi, co wynika z faktu, że aby otrzymać zwarty i gładki osad katodowy, musimy stosować prąd o małej gęstości i zużyć bardzo dużo substancji organicznych, które są odpowiedzialne za wyrównywanie powierzchni osadu katodowego.

W innym przypadku uzyskuje się gąbczasty osad katodowy, co uniemożliwia otrzymanie cyny o wysokiej czystości. Przykładowe parametry procesu elektrorafinacji cyny podaje tabela 9.5.

Tabela 9.5

Parametry procesu elektrorafinacji cyny w Ikuno, Japonia [19]

Parametr	Wartość parametru
Gęstość prądu	40 A/m^2
Wydajność prądowa	95%
Napięcie anoda-katoda	0,17–0,30 V
Temperatura elektrolitu	36 °C
Odległość anoda-katoda	110 mm
Cykl anodowy	28 dni
Cykl katodowy	14 dni
Masa anody	180 kg
Liczba anod w elektrolizerze	20 szt.
Liczba katod w elektrolizerze	19 szt.
Substancje wyrównujące osad katodowy	klej kostny, β-naftol ($C_{10}H_7OH$)

Produktami procesu elektrorafinacji są [19]:

- cyna elektrolityczna: Sn – 99,996%; Fe – 0,0001%; Cu – 0,0003%; Pb – 0,0011%; Bi – 0,0001%; As – 0,0001%; Sb – 0,0005%; In – 0,0013;
- szlamy anodowe: Sn – 27,4%; Fe – 0,1%; Cu – 10,3%; Pb – 19,3%; Bi – 2,6%; As – 1,8%; Sb – 8%; In – 0,2%.

Literatura

[1] Habashi F.: *Handbook of Extractive Metallurgy*, WILEY-VCH, vol. 2, 1997, 683–713

[2] Kucharski M.: *Density and Surface Tension of Sn-Cd Alloys*, Arch. Hutnictwa, 22, 1977, 181–194

[3] Keene B.J.: *Review of data for the surface tension of pure metals*, International Materials Reviews, vol. 38, 1993, 157–192

[4] Ostrowski E.J.: *Recycling of Tin Free Steel Cans. Tin Cans and Scrap From Municipal Incinerator Residue*, Iron and Steel Engineering, July 1971, 65–74

[5] Dubois B., Bourgogne F.: *Etude Prospective des Techniques de Valorisation de L'etain du Fer-Blanc et des Recipients Usagesm Materiaux et Techniques-Mars*, 1981, 85–92

[6] Roine A.: *HSC Chemistry for Windows, Chemical Reaction and Equilibrium Software with extensive Thermochemical Database*, 1999

[7] Kékesi T., Török T.I., Kabelik G.: *Extraction of tin from scrap by chemical and electrochemical methods in alkaline media*, Hydrometallurgy, 55(2000), 213–222
[8] Godula R., Śliwa A., *Odzysk cyny z ocynowanych blach*, Rudy i Metale Nieżelazne, 14(1969), 91–94
[9] Chen Q., Ma Z., Ni R., Wei S.: *Removal and retrieval of tin from steel sheet by electrolyzing with caustic solution*, Steel Research, 69(1998), 224–227
[10] Hanus D., Zieliński S.: *Przegląd metod i badań nad odzyskiem cyny z odpadów blachy białej*, Wiadomości Hutnicze, 1(1972), 21–28
[11] Nicuwenhuis Ir.J.A.M.: *Recovery of Tin by Chlorination in a Fluidized Bed*, Advances in Extractive Metallurgy Proceedings of a Symposium held in London in April 1967, The Institution of Mining and Metallurgy, Elsevier, London 1968, 455–479
[12] Pommier L.W.: *Effect of Coke in the Volatilization of Tin*, J. Metals, December 1979, 161–162
[13] Street S.J., Coley K.S., Irons G.A.: *Tin solubility in CaO-bearing slags*, Proceedings of Sixth International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Stockholm, Sweden – Helsinki, Finland, 12–17 June, 2000, CD-ROM
[14] Padilla R., Sohn H.Y.: *The reduction of Stannic Oxide with Carbon*, Metall. Trans. B, vol. 10B, March 1979, 109–115
[15] Rankin W.J.: *The Slag-Metal Equilibrium in Tin Smelting*, Metall. Trans. B, 17B, March 1986, 61–68
[16] Weigel H., Zetzsche D.: *Vinto Tin smelter – unusual*, World Mining, July 1974, 32–39
[17] Kellog H.H.: *Vaporization Chemistry in Extractive Metallurgy*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, nr 236, (1996), 602–615
[18] Debroy T., Patankar A., Simkovich G.: *Fuming of Stannous Oxide from Silicate Melts*, Metall. Trans. B, 21B, June 1990, 449–454
[19] Saito H., Iwami K.: *Smelting and refining of high purity tin from industrial discards at Ikuno plant*, First International Conference on Processing Materials for Properties, Edited by H. Henein and T. Oki, The Minerals, Metals & Materials Society, 1993, 157–160

Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału

Kubiak M., Zientara J.: *Odzyskiwanie cyny z odpadów*, Rudy i Metale Nieżelazne, 10(7) 1965, 383–386
Bydalek A., Orzechowski H., Rybak W., Wronka T.: *Redukowanie tlenków metali ze zgarów i popiołów Sn-Pb karbidem*, Rudy Metale, 13(8), 1968, 390–392
Shiraishi S.Y., Bell H.B.: *Thermodynamic study of tin smelting: I-iron-tin and iron-tin-oxygen alloys*, Trans. Instn Min. Metall. (Section C: Mineral Process. Extre. Metall., 1970, C120–C127)

Krüger J.: *Verwertungsmöglichkeiten der Schrottfraktion aus der mechanisierten Sortierung von Haushaltsabfällen*, METALL, 32(5), 1978, 495–498

Müller E., Paschen P.: *Entwicklungstendenzen beim Schmelzen und Raffinieren komplexer und verunreinigter Zinnkonzentrate*, ERZMETALL, 32(6), 1978, 266–272

Adamczyk W.: *Technologiczne możliwości odzysku cyny z odpadów produkcyjnych*, Rudy Metale, 28(12), 1983, 490–493

Tomasek K., Schmiedl J., Cempa S., Repacak V.: *Pyrometalurgicke spracowanie cinovych sterov zo ziarovej pocinovne*, Hutnicke listy, 6, 1985, 414–418

Pawłowski L., Kotowski M., Wasąg H.: *Odzyskiwanie cyny ze szlamów cynowo-ołowiowych*, Rudy Metale, 30(1), 1985, 1317

Riesenkampf W., Styczyńska M., Hamankiewicz M., Ozga P., Talach-Dumańska M.: *Struktura wybranych odpadów cynonośnych*, Rudy Metale, 31(11), 1986, 406–411

Saba A.E., El Sherief A.S.: *Elektroraffination von Zinn*, Neue Hütte, 32(3), 1987, 90–94

Reisener J., Vest H., Krüger J.: *Aluminium- und Weißblechgetränkedosen im Materialkreislauf*, METALL, 44(9), 1990, 848–854

Derda W.: *Usuwanie cyny z ciekłych stopów typu Fe-Cr-Ni w silnie redukcyjnych warunkach*, Hutnik – Wiadomości Hutnicze, nr 9, 1999, 404–408

Ilic I., Stopić S.: *Tin recovery from waste tinplates*, EPD Congress 2000, Ed. P.R. Taylor, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 517–539

Aposhian A.N.: *Recycling of tin/lead bearing by-products from the electronics industry*, Recycling of Metals and Engineering Materials, Ed. D.L. Steward, R. Stephens and J.C. Daley. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2000, 661–664

10. Odzysk innych metali (Ni, Co, Mo, W, V, La, Nd, Dy, Sm, Cd, Hg)

W poprzednich rozdziałach przedstawiono metody odzysku metali szlachetnych oraz tych metali bazowych, które najczęściej występują w złomach w dużych ilościach. Coraz bardziej restrykcyjne przepisy dotyczące ochrony środowiska wymagają już dzisiaj utylizacji sprzętu elektronicznego, baterii zasilających ten sprzęt oraz ograniczenia stosowania rtęci, ołowiu czy kadmu. W wielu przypadkach zużyte przedmioty zawierają bardzo małe ilości szkodliwych metali i ich związków, ale nawet w takich przypadkach konieczny będzie ich odzysk lub utylizacja. Przykładem może być rtęć i jej związki, które są bardzo niebezpieczne dla zdrowia ludzi i zwierząt, ponieważ nawet przez kilka lat kumulują się w ich organizmach, nie dając żadnych widocznych objawów. Po przekroczeniu jednak pewnej granicznej zawartości rtęci w organizmie (0,2 mg na 100 ml krwi) pojawiają się bardzo ostre objawy zatrucia całego organizmu, w tym także układu nerwowego. Z tego powodu te wysypiska śmieci komunalnych, które zawierają rtęć, powinny być oczyszczone z tego metalu. Dotyczy to także związków chromu (VI), które tak samo jak rtęć były przez całe lata wywożone na wysypiska śmieci komunalnych na całym świecie. W tym rozdziale przedstawiono tylko przykładowe technologie odzysku metali z tej kategorii, przy czym ilość dostępnych odpadów zawierających te metale jest relatywnie mała.

10.1. Odzysk metali ze zużytych katalizatorów stosowanych w przemyśle chemicznym

Katalizatory używane w przemyśle petrochemicznym zawierają nie tylko nikiel i kobalt, ale także mangan, molibden i wanad w różnych proporcjach. Katalizatory po pewnym czasie ulegają „zatruciu", które polega na utlenieniu metali wchodzących w skład warstwy katalizującej lub zatkaniu porów, w których są metale katalizujące przez siarkę, ciężkie węglowodory, a nawet koksik. W pewnych przypadkach „zatrute" katalizatory mogą być regenerowane, ale zazwyczaj muszą być wymieniane. W większości krajów zużyte katalizatory są uważane za odpad toksyczny i dlatego muszą być

utylizowane. Odzysk metali z takich katalizatorów obniża koszty ich utylizacji. Zużyty katalizator jest w formie mieszaniny ceramicznych granul pokrytych metalami katalizującymi oraz węglowodorami i olejami, co sprawia, że jest materiałem trudnym do przerobu i wymaga zastosowania wstępnych operacji przygotowujących wsad do zasadniczego procesu.

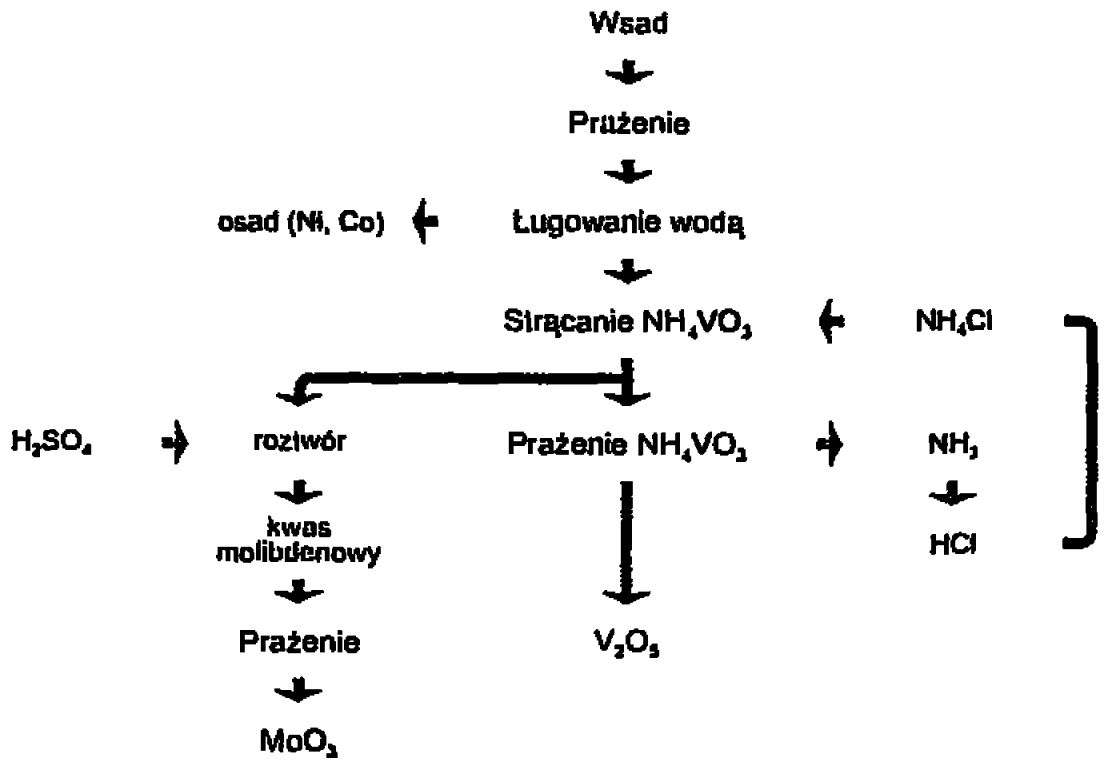
Pierwszy proces zastosowany do odzysku wanadu i molibdenu polegał na wymieszaniu masy katalitycznej z sodą i prażeniu w atmosferze utleniającej [1, 2]. Rysunek 10.1 przedstawia schemat tego procesu.

W wyniku prażenia tworzą się molibdenian i wanadan sodu:

$$MoS_2 + 3Na_2CO_3 + 4{,}5O_2 = Na_2MoO_4 + 2Na_2SO_4 + 3CO_2 \qquad (10.1)$$

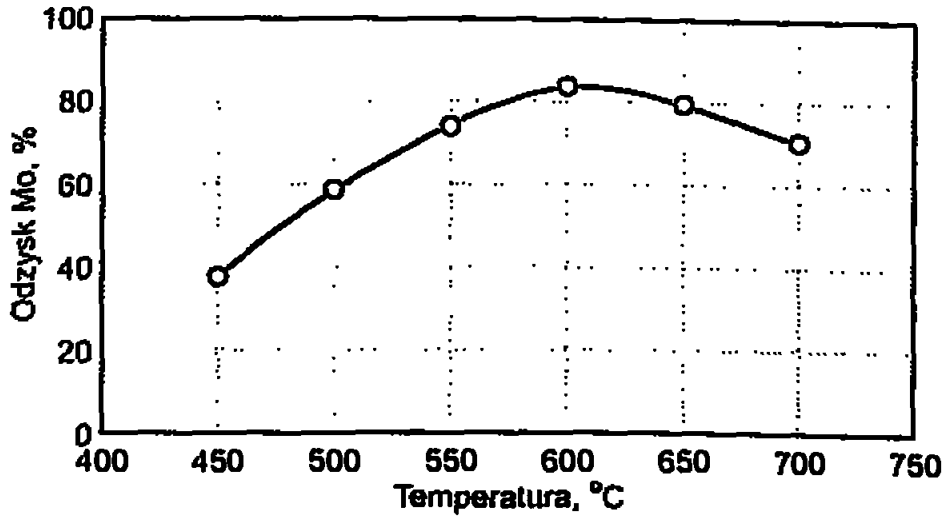
$$V_2O_3 + Na_2CO_3 + O_2 = 2NaVO_3 + CO_2 \qquad (10.2)$$

Optymalne parametry, które należy zastosować w tym procesie, można określić, zmieniając jeden z nich przy ustalonych innych.



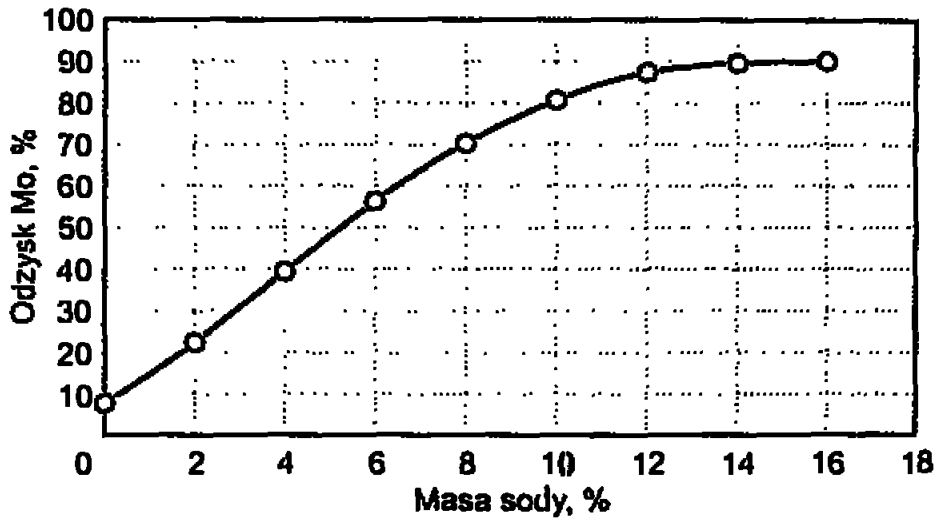
Rys. 10.1. Schemat procesu do odzysku trójtlenku molibdenu i pięciotlenku wanadu z katalizatorów stosowanych w przemyśle petrochemicznym [1]

W tym konkretnym przypadku optymalna temperatura prażenia wynosi 600 °C, co obrazuje rysunek 10.2.



Rys. 10.2. Zależność stopnia odzysku molibdenu od temperatury prażenia mieszaniny katalizatora i sody [2]

Katalizator zawierał 21% tlenku molibdenu (MoO) [2] i znikome ilości Co_3O_4 oraz NiO, stąd można przyjąć, że soda w całości była wykorzystana do utworzenia molibdenianu sodu. Przeprowadzone badania pokazały, że optymalny odzysk molibdenu osiągnięto wówczas, gdy dodatek sody wynosił 13–14% mas. w stosunku do masy wsadu (rys. 10.3).



Rys. 10.3. Zależność stopnia odzysku molibdenu w zależności od ilości dodanej sody [2]

Powstały molibdenian i wanadan sodu są ługowane wodą. Wanad jest strącany za pomocą salmiaku:

$$NaVO_3 + NH_4Cl = NH_4VO_3 \downarrow + NaCl \qquad (10.3)$$

Wanadan amonu ulega rozkładowi z utworzeniem pięciotlenku wanadu, a salmiak jest odtwarzany i zawracany do procesu:

$$2NH_4VO_3 = V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O \quad (10.4)$$

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl \quad (10.5)$$

W przypadku molibdenu najpierw strąca się kwas molibdenowy:

$$Na_2MoO_4 + H_2SO_4 = H_2MoO_4 \downarrow + Na_2SO_4 \quad (10.6)$$

Kwas molibdenowy w wysokich temperaturach ulega rozkładowi z wydzieleniem się trójtlenku molibdenu:

$$H_2MoO_4 = MoO_3 + H_2O \quad (10.7)$$

Zamiast kwasu siarkowego możemy użyć kwasu solnego, tworząc chlorek molibdenu ($MoCl_6$), po czym traktując otrzymany roztwór zasadą amonową, wytrącić molibdenian amonu [2].

Dzięki tej technologii odzyskuje się tylko molibden i wanad, natomiast nikiel, kobalt, jeśli są obecne w katalizatorze, pozostają w odpadach. W następnych latach zastosowano piec elektryczny łukowy zasilany prądem stałym do topienia powstałych odpadów. W konsekwencji oprócz tlenku wanadu(V), tlenku molibdenu(VI), dodatkowymi produktami były stop Ni-Co-Fe o zawartości Ni + Co = 50% i stosunku % Ni/% Co = 2÷4 oraz żużel, który był prawie czystym Al_2O_3.

W wyniku bardzo intensywnych badań nad procesem, który mógłby usunąć wiele niedogodności powyższego rozwiązania, opracowano szereg technologii.

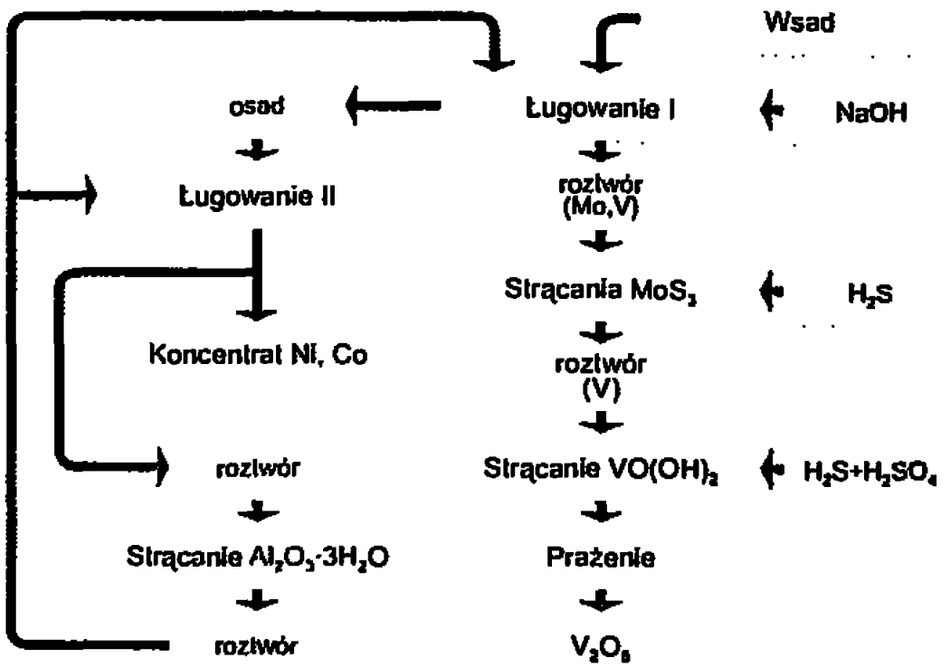
Najbardziej efektywnym rozwiązaniem okazała się technologia CRI-MET, która została zastosowana w USA [3]. Technologia CRI-MET (rys. 10.4) polega na zmieleniu na mokro materiału wsadowego z sodą kaustyczną, dodatkiem glinianu sodu ($NaAlO_2$) i utworzeniu zawiesiny.

Zawiesina ta jest podawana do autoklawu, gdzie w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem następuje proces ługowania utleniającego. Do autoklawu podawane jest powietrze w celu zapewnienia atmosfery utleniającej, dzięki czemu wanad i molibden tworzą rozpuszczalne molibdenian i wanadan:

$$MoS_3 + 8NaOH + 6O_2 = Na_2MoO_4 + 3Na_2SO_4 + 4H_2O \quad (10.8)$$

$$V_2O_3 + 2NaOH + O_2 = 2NaVO_3 + H_2O \quad (10.9)$$

$$2V_2O_3 + 4NaOH + 2O_2 = Na_4V_4O_{12} + 2H_2O \quad (10.10)$$



Rys. 10.4. Schemat procesu CRI-MET [3]

Siarka na powierzchni katalizatora przechodzi w siarczan sodu:

$$S + 2NaOH + 1{,}5O_2 = Na_2SO_4 + H_2O \tag{10.11}$$

Do fazy stałej przechodzi aluminium (glin), krzemionka oraz trochę sodu:

$$2NaAlO(OH)_2 = Al_2O_3 \cdot H_2O \downarrow + 2NaOH \tag{10.12}$$

$$2NaAlO(OH)_2 + 2H_2O = Al_2O_3 \cdot 3H_2O \downarrow + 2NaOH \tag{10.13}$$

$$\begin{aligned} &2SiO_2 + Al_2O_3 \cdot yH_2O + 2NaOH = \\ &= Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot (y+1)H_2O \downarrow + 0{,}5O_2 \end{aligned} \tag{10.14}$$

Faza stała oddziela się bardzo dobrze od roztworu na filtrze próżniowym, po czym jest kierowana do następnego ługowania za pomocą NaOH, które jest podobne do procesu Bayera:

$$Al_2O_3 \cdot H_2O + 2NaOH = 2NaAlO(OH)_2 \tag{10.15}$$

$$Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 2NaOH = 2NaAlO(OH)_2 + 2H_2O \tag{10.16}$$

Glin przechodzi do roztworu prawie w całości, natomiast osad po przemyciu i wysuszeniu jest koncentratem niklu i kobaltu, który sprzedaje się hucie niklu.

Roztwór oziębia się i dodaje się zarodki $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, dzięki czemu z roztworu wydziela się tlenek glinu:

$$2NaAlO(OH)_2 + 2H_2O = Al_2O_3 \cdot 3H_2O \downarrow + 2NaOH \qquad (10.17)$$

Tlenek oddziela się od roztworu za pomocą centryfugi, a pozostały roztwór zawraca się do pierwszego i drugiego ługowania. Tlenek aluminium $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ po wyprażeniu jest produktem handlowym.

Roztwór z pierwszego ługowania zawierający molibden i wanad kierowany jest do zamkniętego reaktora, gdzie strąca się najpierw siarczek molibdenu za pomocą siarkowodoru (H_2S):

$$Na_2MoO_4 + 3H_2S = MoS_3 \downarrow + 2NaOH + 2H_2O \qquad (10.18)$$

Po oddzieleniu siarczku molibdenu roztwór przechodzi do następnego reaktora, gdzie w obecności kwasu siarkowego i siarkowodoru strąca się oksysiarczan wanadu:

$$2NaVO_3 + H_2S + 3H_2SO_4 = 2VOSO_4 \downarrow + S + Na_2SO_4 + 4H_2O \qquad (10.19)$$

$$Na_4V_4O_{12} + 2H_2S + 6H_2SO_4 = 4VOSO_4 \downarrow + 2S + 2Na_2SO_4 + 8H_2O \qquad (10.20)$$

Następnie wanad jest odzyskiwany jako zasadowy tlenek wanadu(IV):

$$VOSO_4 + 2NaOH = VO(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4 \qquad (10.21)$$

Po oddzieleniu $VO(OH)_2$ od roztworu i umyciu jest on ładowany do pieca i utleniany do tlenku wanadu(V):

$$2VO(OH)_2 = V_2O_4 + 2H_2O \qquad (10.22)$$

$$2V_2O_4 + O_2 = 2V_2O_5 \qquad (10.23)$$

Tlenek wanadu jest sprzedawany wytwórcom zapraw Fe-V.

Siarczek molibdenu (MoS_3) wraz z siarką jest mieszany z wodą i kierowany do autoklawu w celu utlenienia siarki. Proces prowadzi się pod ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze w obecności 200 g/l H_2SO_4:

$$MoS_3 + 6O_2 + 3H_2O = MoO_3 + 3H_2SO_4 \qquad (10.24)$$

$$2S + 3O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 \qquad (10.25)$$

Tlenek molibdenu(VI) jest sprzedawany wytwórcom katalizatorów.

10.1.1. Otrzymywanie MoO_3 wysokiej czystości

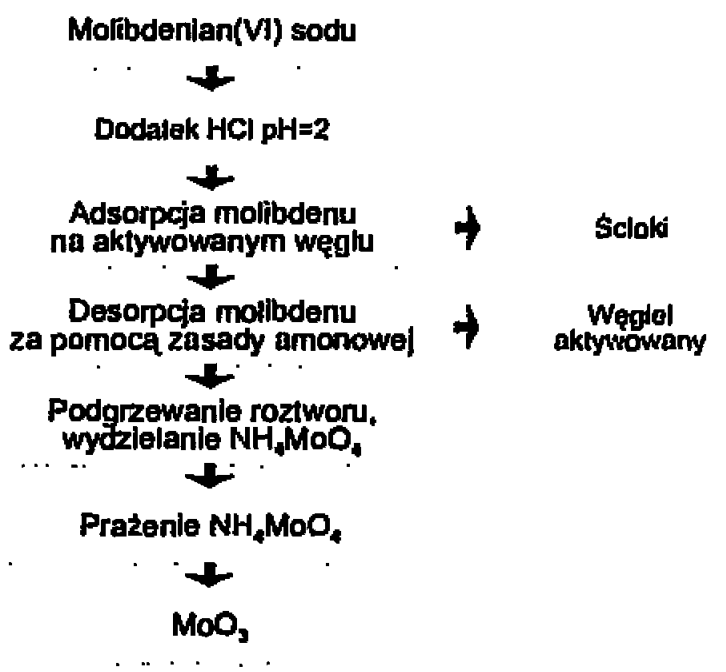
Jednym z etapów odzysku molibdenu z katalizatorów stosowanych w przemyśle chemicznym jest molibdenian sodu (Na_2MoO_4), który jest zanieczyszczony różnymi substancjami. Część tych substancji przechodzi do końcowego produktu, którym jest tlenek molibdenu(VI), co ilustruje tabela 10.1.

Tabela 10.1

Przykładowy skład chemiczny tlenku molibdenu(II) [2]

Składnik	MoO_3	Fe_2O_3	NiO	Co_3O_4	Al_2O_3	ZnO	SiO_2
% mas.	92,4	0,08	0,08	1,13	3,38	0,82	1,61

Jedną z możliwych metod oczyszczania tlenku molibdenu(VI) ilustruje schemat na rysunku 10.5.



Rys. 10.5. Schemat procesu do otrzymywania czystego MoO_3 [2]

Do molibdenianu sodu dodajemy kwasu solnego aż do osiągnięcia pH = 2. Reakcja zachodząca podczas tej operacji jest następująca:

$$Na_2MoO_4 + 8HCl = 2NaCl + MoCl_6 + 4H_2O \qquad (10.26)$$

Do roztworu dodaje się 20% aktywowanego węgla, w wyniku czego chlorek molibdenu jest zaadsorbowany, a w roztworze pozostaje większość zanieczyszczeń.

Chlorek molibdenu(VI) jest następnie desorbowany z aktywowanego węgla za pomocą zasady amonowej:

$$MoCl_6 + 8NH_4OH = (NH_4)_2MoO_4 + 6NH_4Cl + 4H_2O \qquad (10.27)$$

Otrzymany roztwór jest podgrzewany do temperatury 90 °C, co sprawia, że wydziela się spolimeryzowany molibdenian amonu. Wydzielony osad praży się w podwyższonej temperaturze, co prowadzi do utworzenia się tlenku molibdenu:

$$(NH_4)_2MoO_4 = MoO_3 + 2NH_3 + H_2O \qquad (10.28)$$

Otrzymany tlenek molibdenu(VI) jest wysokiej czystości (tab. 10.2).

Tabela 10.2

Skład chemiczny tlenku molibdenu (VI) po procesie oczyszczania [2]

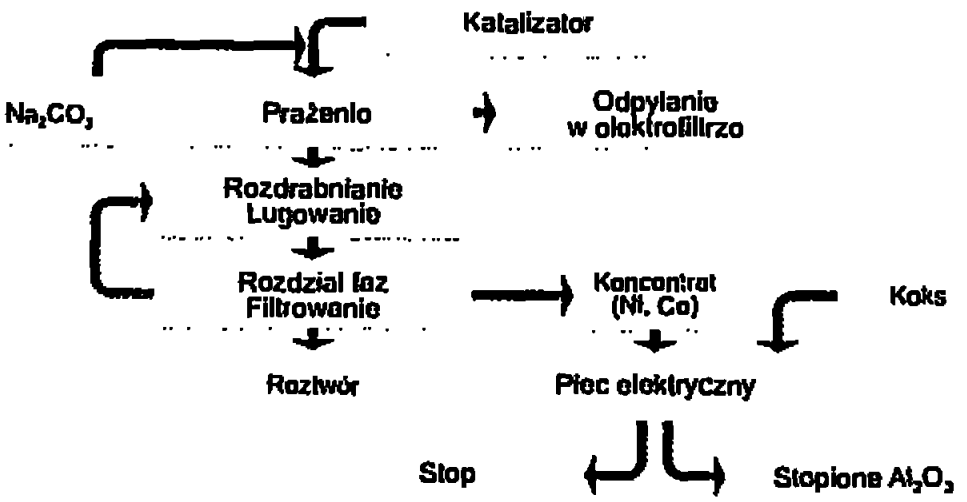
Składnik	MoO_3	Fe_2O_3	NiO	Co_3O_4	Al_2O_3	ZnO	SiO_2
% mas.	99,90	0,005	0,002	0,001	0,05	0,008	0,03

10.1.2. Przerób zużytych katalizatorów za pomocą technologii opracowanej przez Gulf Chemical and Metallurgical Corporation

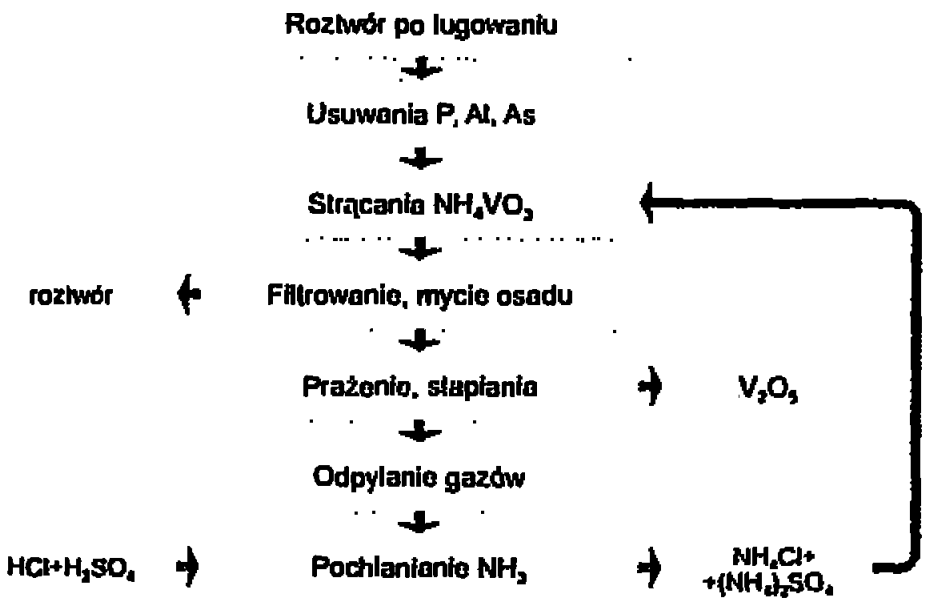
Odzysk metali ze zużytych katalizatorów rozpoczął się od połowy XX wieku. Bardzo wiele procesów odzysku metali z katalizatorów stosowanych w przemyśle chemicznym zostało opracowanych w skali laboratoryjnej. Niektóre z nich zostały sprawdzone w skali półtechnicznej, ale do praktyki zostało wdrożonych tylko kilka. Pod koniec XX wieku pracowały na świecie tylko cztery instalacje, w których odzyskiwano metale ze zużytych katalizatorów przemysłu chemicznego, dwie w USA i po jednej w Japonii i na Tajwanie. Ich moce przerobowe były wystarczające do przerobu zużytych katalizatorów z całego świata. Od tego czasu produkcja przemysłu chemicznego została powiększona, stąd ilość zużytych katalizatorów jest znacznie większa niż pod koniec ubiegłego wieku. Technologia używana przez Gulf Chemical and Metallurgical Corporation jest bardzo złożona i dla uproszczenia schemat procesu został przedstawiony na trzech kolejnych rysunkach.

Rysunek 10.6a ilustruje pierwszą część instalacji tej firmy, która służy do wstępnego przerobu zużytych katalizatorów z przemysłu chemicznego. Katalizator jest mieszany z sodą i prażony w temperaturze 700–850 °C przez godzinę. Następnie spiek jest mielony na mokro w młynach kulowych, co łączy się z ługowaniem spieku za pomocą wody. Uzyskana zawiesina jest dekantowana, a osad jest płukany i odwadniany na filtrach próżniowych. Osad zawiera około 70% Al_2O_3 oraz Ni, Co i SiO_2 i jest sprzedawany do huty niklu lub do cementowni, jeśli nie zawiera niklu w dostatecznej ilości. Jeśli osad zawiera Ni i Co, to jest przetapiany w piecu elektrycznym huty niklu, w wyniku czego otrzymuje się stop Ni-Co-... oraz żużel, który jest prawie czystym Al_2O_3 i sprzedawany jest wytwórniom materiałów ściernych.

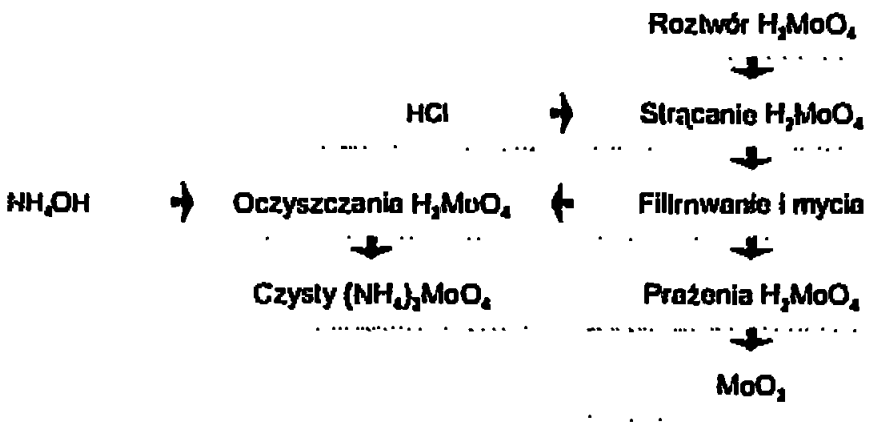
a



b



c



Rys. 10.6. Schemat technologii Gulf Chemical and Metallurgical Corporation [3] – fragment obejmujący operacje wstępne (a), fragment obejmujący otrzymywanie tlenku wanadu(V) (b), fragment obejmujący otrzymywanie tlenku molibdenu(VI) lub oczyszczonego molibdenianu(VI) amonu (c)

Roztwór zawierający molibdenian(VI) sodu i wanadan(V) sodu jest następnie przerabiany według schematu przedstawionego na rysunku 10.6b. Roztwór jest najpierw oczyszczany z fosforu, glinu i arsenu. Do oczyszczonego roztworu dodaje się salmiaku (NH_4Cl) i siarczanu(VI) amonu ($(NH_4)_2SO_4$) celem strącenia wanadanu(V) amonu.

Po wypłukaniu wanadanu amonu i usunięciu z niego większości wody na filtrach próżniowych jest prażony w temperaturze 400–600 °C. W konsekwencji otrzymujemy V_2O_5 o czystości około 99%. V_2O_5 jest topiony i odlewany na wirującym kole w postaci płatków. Gazy procesowe są odpylane, a następnie przechodzą przez skrubery, w których amoniak jest wyłapywany przez roztwór $HCl + H_2SO_4$.

Roztwór, który pozostaje po oddzieleniu wanadanu amonu, zawiera mniej niż 1 g/l wanadu, natomiast obecny jest molibden, który do roztworu przeszedł w całości. Schemat przerobu tego roztworu pokazano na rysunku 10.6c. Do tego roztworu dodajemy czynnika redukującego, a następnie zakwaszamy i ogrzewamy do temperatury 80–90 °C. W wyniku tych operacji kwas molibdenowy ulega polimeryzacji i wytrąca się z roztworu. Po umyciu osadu istnieją dwie możliwości jego przerobu.

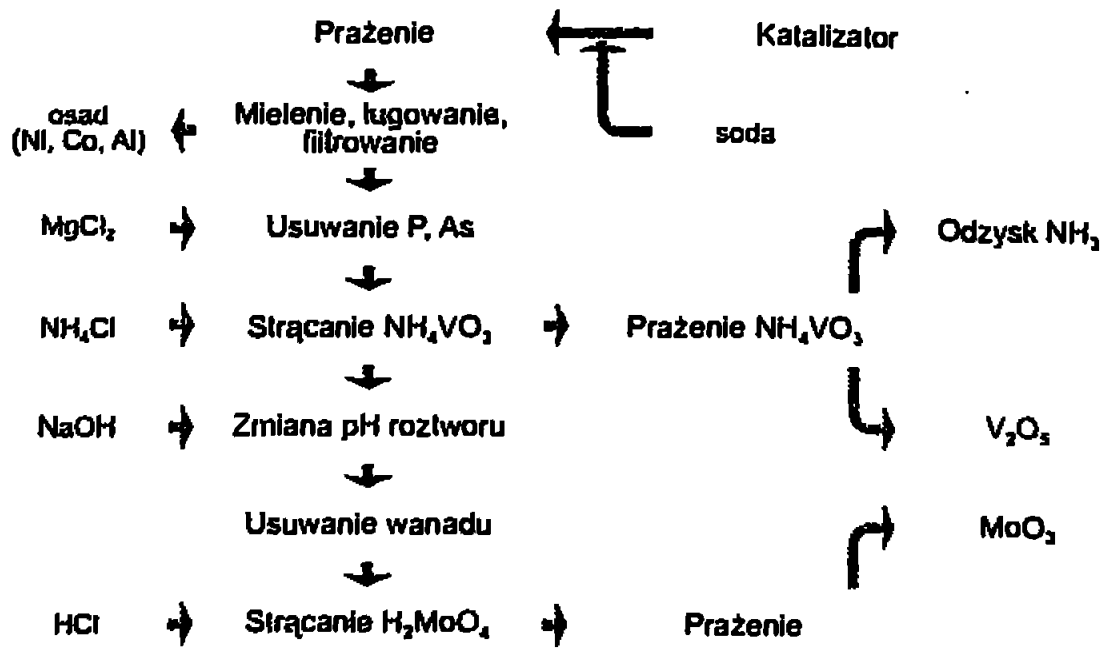
Pierwszy sposób polega na prażeniu kwasu molibdenowego, w wyniku czego otrzymuje się tlenek molibdenu(VI). Jeśli chcemy otrzymać oczyszczony produkt, to kwas molibdenowy oczyszczamy od niepożądanych domieszek, a następnie zadajemy go zasadą amonową. W konsekwencji otrzymujemy czysty molibdenian amonu, który możemy wyprażyć i otrzymać bardzo czysty tlenek molibdenu(VI).

10.1.3. Odzysk metali ze zużytych katalizatorów za pomocą technologii firmy Taiyo Koko

Proces Taiyo Koko jest podobny do poprzednio omówionych rozwiązań. Uproszczony schemat tego procesu ilustruje rysunek 10.7.

Proces rozpoczyna się od prażenia katalizatora z sodą (Na_2CO_3) w temperaturze 850 °C przez 2–3 godziny, przy czym powstałe gazy procesowe oczyszcza się w wyniku rozpylania w skruberze roztworu $Mg(OH)_2$. Otrzymany spiek miele się, i równocześnie ługuje za pomocą wody oraz filtruje. Osad zawiera Ni, Co i Al_2O_3 (% Ni + % Co ≈ 5) i jest przerabiany na stop Fe-Co-Ni. Następnie z roztworu usuwa się fosfor i glin, po czym dodaje się salmiaku (NH_4Cl) celem strącenia wanadanu(V) amonu (NH_4VO_3). Kolejnym etapem jest prażenie wanadanu(V) amonu i otrzymanie tlenku wanadu(V).

Do pozostałego roztworu dodaje się NaOH celem podwyższenia jego pH. Z tak przygotowanego roztworu usuwa się resztki wanadu za pomocą wymieniacza jonowego. Następnie roztwór jest zakwaszany (HCl) celem wytrącenia kwasu molibdenowego. Kwas molibdenowy może być prażony celem otrzymania tlenku molibdenu(VI) lub jest oczyszczany od innych zanieczyszczeń i następnie prażony do bardzo czystego tlenku molibdenu(VI).



Rys. 10.7. Uproszczony schemat procesu Taiyo Koko [3]

10.1.4. Odzysk metali ze zużytych katalizatorów za pomocą chlorowania

Jedną z potencjalnych możliwości przerobu zużytych katalizatorów z przemysłu chemicznego jest chlorowanie i wykorzystanie wysokich prężności par związków niektórych metali z chlorem.

Chlorowanie musi odbywać się w atmosferze redukującej, bo wówczas standardowa energia swobodna reakcji tworzenia się niektórych związków chloru z metalami (W, Mo,V, Ni) osiąga wartości ujemne, co wskazuje na potencjalne możliwości procesu. Rysunek 10.8 ilustruje zmianę standardowej energii swobodnej w przypadku reakcji tworzenia się związków:

$$WO_3 + 3Cl_{2(g)} + 3CO_{(g)} = WCl_{6(g)} + 3CO_{2(g)} \quad (10.29)$$

$$WO_3 + Cl_{2(g)} + CO_{(g)} = WO_2Cl_{2(g)} + CO_{2(g)} \quad (10.30)$$

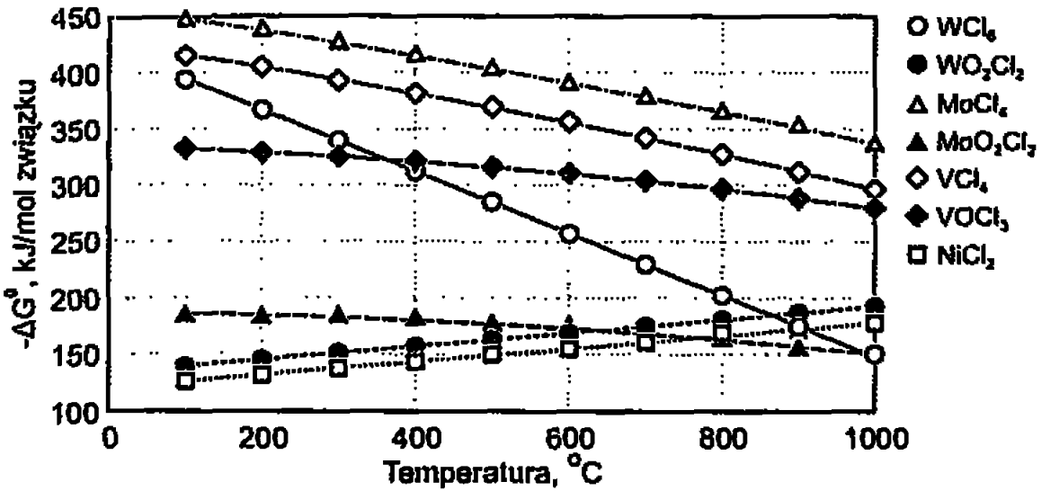
$$MoO_3 + 2Cl_{2(g)} + 3CO_{(g)} = MoCl_{4(g)} + 3CO_{2(g)} \quad (10.31)$$

$$MoO_3 + Cl_{2(g)} + CO_{(g)} = MoO_2Cl_{2(g)} + CO_{2(g)} \quad (10.32)$$

$$1/2V_2O_5 + 2Cl_{2(g)} + 5/2CO = VCl_4 + 5/2CO_2 \quad (10.33)$$

$$1/2V_2O_5 + 3/2Cl_{2(g)} + 3/2CO_{(g)} = VOCl_{3(g)} + 3/2CO_{2(g)} \quad (10.34)$$

$$NiO + Cl_{2(g)} + CO_{(g)} = NiCl_{2(g)} + CO_{2(g)} \quad (10.35)$$



Rys. 10.8. Zmiana standardowych energii swobodnych w przypadku reakcji tworzenia związków chloru z wolframem, molibdenem, wanadem i niklem.
Dane pochodzą z programu HSC Chemistry for Windows [5]

Dane przedstawione na rysunku 10.8 wskazują na możliwość tworzenia chlorków oraz oksychlorków metali. Badania laboratoryjne [4] przeprowadzono na katalizatorze, którego skład chemiczny zawiera tabela 10.3.

Tabela 10.3
Skład chemiczny próbek katalizatorów użytych do badań [4]

Składnik	CoO	NiO	MoO_3	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	C	S	V_2O_5	H_2O
Stężenie, % mas.	2,4	3,0	9,4	43,0	2,3	1,4	8,3	8,0	10,0	6,4

Próbkę prażono w temperaturze 500 °C w atmosferze powietrza, aby usunąć siarkę i węgiel, a następnie poddano ją chlorowaniu. Chlorowanie odbywało się w obecności mieszaniny CO + N_2 + CO. Tabela 10.4 ilustruje wyniki chlorowania za pomocą mieszaniny gazów Cl_2-CO-N_2, a czas trwania chlorowania wynosił 30 minut.

Wyniki uzyskane w skali laboratoryjnej wskazują na możliwość zastosowania chlorowania do odzysku Ni, Co, Mo i V ze zużytych katalizatorów z relatywnie wysokim stopniem odzysku. Przeprowadzone badania [4] pokazały, że prażenie wstępne nie zwiększa stopnia odzysku metali, jeśli zużyty katalizator zawiera mało siarki i węgla, a wobec tego w realnym procesie prażenie wstępne można pominąć. Przy dużych zawartościach siarki i węgla prażenie wstępne jest konieczne.

Tabela 10.4

Stopień odzysku metali ze zużytego katalizatora w wyniku jego chlorowania [4]

T/°C	Skład fazy gazowej, % mas.			Stopień odzysku, %				
	Na_2	Cl_2	CO	Co	Ni	Mo	V	Al
400	33,3	50,0	16,7	85,7	81,2	87,3	87,3	3,1
400	50,0	37,5	12,5	80,6	68,5	81,5	33,7	4,3
450	50,0	37,5	12,5	85,1	76,5	84,5	39,3	7,3
500	50,0	37,5	12,5	86,3	80,6	94,1	54,8	6,0
600	50,0	37,5	12,5	73,3	75,1	98,7	73,8	2,8
500	66,7	25,0	8,3	82,1	70,9	89,5	40,4	5,3
600	66,7	25,0	8,3	77,2	81,2	98,1	65,5	2,5

10.1.5. Odzysk wolframu i wanadu ze złomu stopów wolframu

Wolfram i wanad są składnikami wielu stopów i stali specjalnych, nadającymi tym tworzywom korzystne właściwości mechaniczne. Złomy stopów zawierających wolfram i wanad mogą być źródłem pozyskiwania związków tych metali. Proces rozpoczyna się prażeniem złomu w temperaturze 500–700 °C w atmosferze utleniającej. W następnym etapie wyprażony i utleniony złom jest ługowany w autoklawie w temperaturze 200 °C, przy ciśnieniu $8 \cdot 10^5$ Pa, przez trzy godziny za pomocą 15-procentowego roztworu Na_2CO_3. W wyniku procesu ługowania powstaje wolframian i wanadan sodu:

$$WO_3 + Na_2CO_3 = Na_2WO_4 + CO_2 \qquad (10.36)$$

$$V_2O_5 + Na_2CO_3 = 2NaVO_3 + CO_2 \qquad (10.37)$$

Otrzymany roztwór jest zanieczyszczony różnymi domieszkami i dlatego musi być oczyszczony.

Rysunek 10.9a ilustruje schemat procesu oczyszczania roztworu zawierającego wolfram. W tym celu roztwór po ługowaniu jest zakwaszany, aby zmienić pH roztworu do wartości 8,5–9,0. Następnie roztwór jest podgrzewany do temperatury 70–80 °C i zadawany chlorkiem magnezu-woda(1/6) ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) oraz zasadą amonową, w wyniku czego z roztworu wydzielają się związki wanadu, krzemu, glinu, magnezu arsenu i fosforu:

$$Na_2SiO_3 + MgCl_2 + Na_2CO_3 = MgO \cdot Na_2O \cdot SiO_2 \downarrow + 2NaCl + CO_2 \qquad (10.38)$$

$$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_4OH = Mg(NH_4)PO_4 \downarrow + 2NaCl + H_2O \qquad (10.39)$$

$$Na_2HAsO_4 + MgCl_2 + NH_4OH = Mg(NH_4)AsO_4 \downarrow + 2NaCl + H_2O \quad (10.40)$$

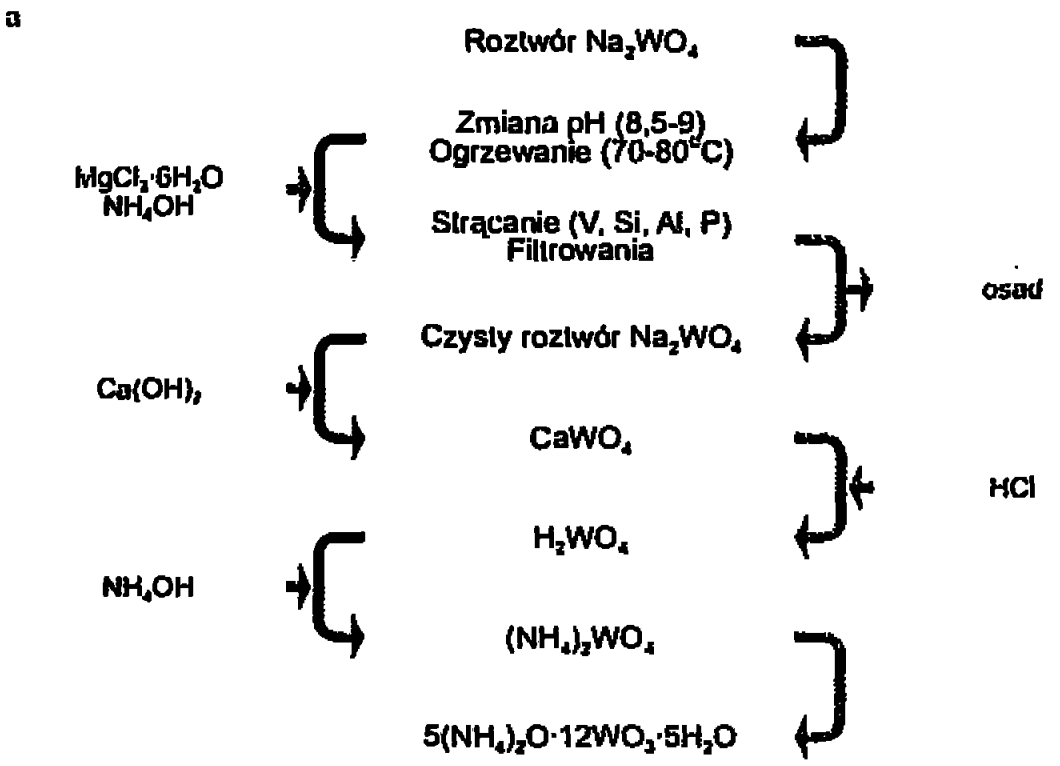
$$Al^{3+} + 3H_2O = Al(OH)_3 \downarrow + 3H^+ \quad (10.41)$$

$$NaVO_3 + NH_4^+ = NH_4VO_3 \downarrow + Na^+ \quad (10.42)$$

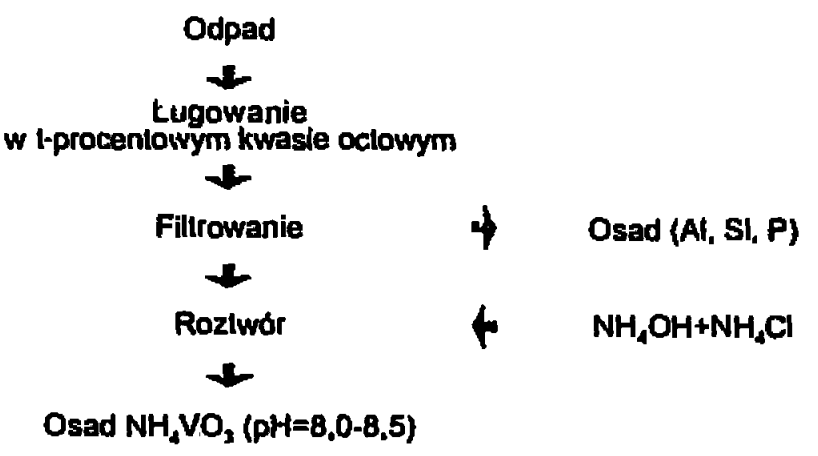
$$2NaVO_3 + MgCl_2 = MgO \cdot V_2O_5 \downarrow + 2NaCl \quad (10.43)$$

$$2NaVO_3 + 2MgCl_2 + 2NaOH = 2MgO \cdot V_2O_5 \downarrow + 4NaCl + H_2O \quad (10.44)$$

a



b



Rys. 10.9. Schemat procesu otrzymywania i oczyszczania związku wolframu $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ (a) oraz odzysku wanadu (b) [6]

Po odfiltrowaniu roztworu, który zawiera czysty wolframian(VI) sodu, zadajemy go mlekiem wapiennym, co prowadzi do utworzenia wolframianu(VI) wapnia:

$$Na_2WO_4 + Ca(OH)_2 = CaWO_4 + 2NaOH \qquad (10.45)$$

Za pomocą kwasu solnego obniża się pH roztworu, w wyniku czego tworzy się kwas wolframowy, który jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie:

$$CaWO_4 + 2HCl = H_2WO_4 \downarrow + CaCl_2 \qquad (10.46)$$

Kwas wolframowy rozpuszcza się w zasadzie amonowej, w wyniku czego tworzy się wolframian amonu:

$$H_2WO_4 + 2NH_4OH = (NH_4)_2WO_4 + 2H_2O \qquad (10.47)$$

Z roztworu wykrystalizowuje związek $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$, który jest produktem handlowym. Przedstawiony schemat procesu oczyszczania wolframu wydaje się niepotrzebnie rozbudowany, ale w rzeczywistości na każdym etapie usuwa się część zanieczyszczeń.

Osad z pierwszego etapu może zawierać wanad i może być odzyskany w procesie, którego schemat jest zamieszczony na rysunku 10.9b. Osad jest ługowany za pomocą 1-procentowego roztworu kwasu octowego, co prowadzi do powstania kwasu wanadowego:

$$CH_3COOH + NaVO_3 = HVO_3 + CH_3COONa \qquad (10.48)$$

Po oddzieleniu roztworu od pozostałego osadu wanad jest strącany w formie wanadanu amonu za pomocą zasady amonowej i chlorku amonu:

$$NH_4OH + HVO_3 = NH_4VO_3 + H_2O \qquad (10.49)$$

Opisane powyżej procesy mogą być realizowane także w nieco zmodyfikowanej formie [7].

10.1.6. Odzysk metali ze zużytych katalizatorów za pomocą technologii firmy INMETKO

Dotychczas omówione technologie charakteryzowały się tym, że prowadziły do rozdziału wanadu i molibdenu, w postaci ich tlenków. Tlenki tych metali są produktami rynkowymi. Natomiast produkty zawierające nikiel i kobalt są sprzedawane hutom niklu do dalszego przerobu. Wymaga to skomplikowanych procesów, co wiąże się z kosztami stosowania takich technologii. Jeśli ceny metali są niskie, to stosowanie takich technologii stoi pod znakiem zapytania, mimo że jest to działalność proekologiczna. Rozwiązaniem tego problemu może być stapianie katalizatorów i otrzymywanie stopów Fe-V-Mo-Ni-Co, które mogą służyć jako zaprawy do produkcji stali stopowych.

HTMRP (High Temperature Metals Recovery Process) należy do najlepszych technologii stosowanych do odzysku Ni i Cr, które oznaczamy symbolem BAT (Best Available Technology). Technologia ta pozwala na otrzymanie stopu Fe-Ni-Cr. Tabela 10.5 pokazuje udział poszczególnych materiałów wtórnych we wsadzie firmy INMETCO (należy do koncernu Inco), która wyspecjalizowała się w przerobie tych odpadów na stop Fe-Ni-Cr.

Tabela 10.5

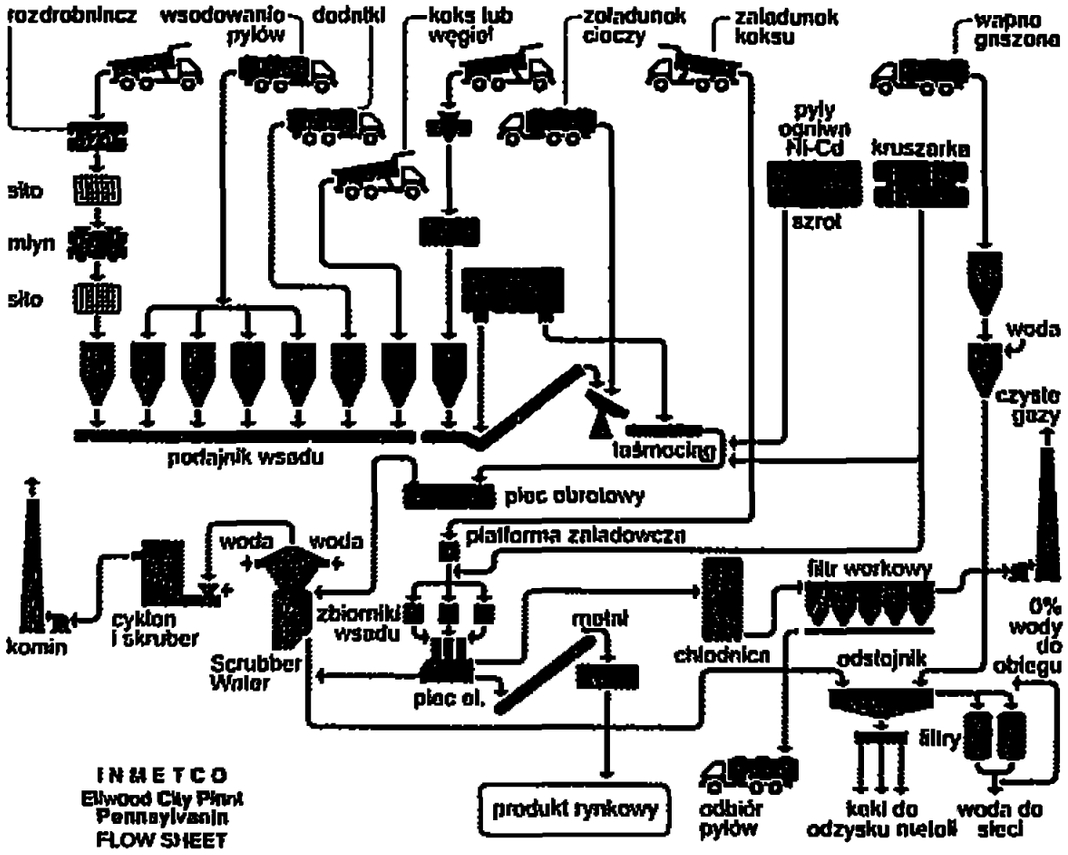
Udziały poszczególnych materiałów wtórnych we wsadzie firmy INMETCO [8]

Materiał wtórny	Ilość materiału wtórnego, Mg
Pyły z pieców elektrycznych	19800
Keki z filtrów	10750
Wióry z obróbki mechanicznej	8750
Zendra z procesu walcowania	7000
Proszek ze szlifowania	2300
Cegły dolomitowe (wyłożenie)	1000
Bloki węglowe (wyłożenie)	100
Cegły chromitowe (wyłożenie)	750
Baterie	2200
Katalizatory	1300
Inne	4350
Razem	58300
Roztwory zawierające Ni i Cr	3400

Proces stosowany w INMETCO jest prowadzony w standardowych urządzeniach hutniczych, ale podlega ochronie patentowej. Podstawowym agregatem jest piec obrotowy opalany pyłem węglowym, dzięki czemu następuje redukcja utlenionego materiału. Proces technologiczny polega na redukcji koncentratu żelaza razem z odpadami stali węglowych, w celu utworzenia stopu. Proces można podzielić na cztery zasadnicze etapy:

- przygotowanie wsadu,
- redukcja wsadu,
- topienie,
- odlewanie.

Schemat obiegu materiałowego w tym procesie przedstawia rysunek 10.10.



Rys. 10.10. Schemat procesu technologicznego stosowanego w INMETCO [8]

Przygotowanie wsadu polega na pobieraniu materiałów ze składowiska, dodawaniu do nich potrzebnych dodatków oraz granulowaniu. Koks, węgiel lub fragmenty wyłożenia węglowego są używane do redukcji materiałów tlenkowych i dlatego miesza się je razem ze wsadem podstawowym. Podajnik śrubowy miesza i transportuje wsad do maszyny granulującej. Roztwory zawierające nikiel i chrom są dodawane również do wsadu i w ten sposób powstają tzw. „zielone granule". Złom pochodzący ze zużytych katalizatorów jest osobno wprowadzony bezpośrednio do pieca.

Piec obrotowy jest utrzymywany w temperaturze 1260 °C. Materiał wsadowy przechodzi przez piec w ciągu 20 minut i w tym czasie część węgla dodana do wsadu reaguje z tlenkami metali, redukując je do metalu. Gazy z procesu są oczyszczane na mokro, a użyta woda po uzdatnieniu jest zawracana do procesu. Gaz, który się odprowadza do atmosfery, składa się z pary wodnej oraz CO_2 i CO. Pyły wyłapywane w skruberze formuje się w postaci keków, które składają się ze związków Zn, Pb, Cd i są wysyłane do dalszej przeróbki w odpowiednich instalacjach przeznaczonych do odzysku tych metali.

Gorący wsad z pieca obrotowego jest transportowany do pieca elektrycznego, gdzie jest on topiony na stop Ni-Cr-Fe, a żużel tworzą tlenki SiO_2, CaO, MgO i Al_2O_3. Stop i żużel są spuszczane z pieca okresowo, przy czym objętościowo żużel zajmuje 1/3 objętości, a 2/3 objętości stanowi stop. Żużel po wystygnięciu jest

kruszony i ze względu na swoją neutralność w stosunku do środowiska jest sprzedawany jako kruszywo do budowy dróg, autostrad i parkingów.

Metal jest odlewany w formy, chłodzone wodą, a otrzymane odlewy nazywa się „świnkami" („pigs"). Ładunek takich „świnek" o łącznej wadze około 20 Mg wysyła się do stalowni, gdzie są używane do produkcji stali specjalnych. Odlewy te zawierają zazwyczaj 10% Ni, 14% Cr i 68% Fe, a dopełnienie stanowią Mn, Mo, C. Odzysk poszczególnych metali jest bardzo wysoki, co pokazuje tabela 10.6.

Tabela 10.6

Odzysk podstawowych metali zawartych we wsadzie [8]

Ni	Cr	Co	Cr	Fe	Mn	Mo
98%	92%	97%	89%	96%	60%	92%

W roku 1991 proces ten został uznany przez Ministerstwo Ochrony Środowiska USA za najlepszą technologię dostępną w tym roku do utylizacji następujących odpadów: KO61 – pyły z elektrycznych pieców łukowych; KO62 – odpady pozostałe po trawieniu stali; FOO6 – keki otrzymane w procesie uzdatniania wody używanej w procesie pokrywania elektrolitycznego metali, DOO6 – zużyte baterie Ni-Cd.

10.1.6.1. Kryteria akceptacji materiałów do przerobu

Każdy rodzaj odpadów jest analizowany pod kątem jego akceptacji do przerobu zgodnie z przedstawioną technologią. Dla przykładu, wiele rodzajów katalizatorów używanych w przemyśle może być przerobionych zgodnie z tym procesem. Niemniej aby zagwarantować odpowiednią jakość otrzymywanego stopu, przerabiany wsad musi spełnić szereg warunków. Tabela 10.7 podaje jedynie warunki, które musi spełniać taki odpad, ale ostateczna decyzja, czy dane odpady będą dopuszczone do przerobu, zależy od analizy chemicznej ich składu wykonanej w firmie INMETCO oraz informacji dostarczonych przez „wytwórcę" danych odpadów.

Tabela 10.7

Warunki dotyczące zawartości niektórych pierwiastków w odpadach przeznaczonych do przerobu [8]

Pierwiastek	Ni	Cu	Cr	P	Sn	Co	Fe
Stężenie, % mas.	>1,3	<2,0	>5,0	<0,05	<0,03	<2,0	dowolne

10.1.6.2. Przewóz zużytych katalizatorów

Zgodnie z przepisami federalnymi (USA) niektóre zużyte katalizatory muszą być transportowane jako odpady niebezpieczne. Firma INMETCO przyjmuje tylko odpady

w kontenerach, przy czym kontenery te muszą być przymocowane do palet. Kontener musi posiadać nalepkę DOT (Department of Trade) oraz metryczkę zawierającą informacje o przewożonym odpadzie. Na nalepce powinien być zamieszczony adres i telefon wysyłającego odpady oraz kod odpadu. Powinien tam być także dokument, który pozwala na identyfikację wytwórcy odpadu i zawiera jego historię aż do chwili utylizacji. Numer kodu odpadu znany jest jego „wytwórcy", ponieważ jest on nadawany przez lokalny urząd ds. ochrony środowiska. Dokument przewozowy jest wypełniany przez „wytwórcę" odpadu i musi towarzyszyć odpadowi aż do chwili jego przetworzenia. Każdy, kto zetknie się z takim materiałem, tzn. wytwórca, przewoźnik i jego przetwórca, jest zobowiązany z mocy prawa do podpisania dokumentu przewozowego i zachowania kopii przez okres co najmniej trzech lat. Oprócz tego taki dokument musi być dostarczony także do lokalnego urzędu ds. ochrony środowiska. W momencie gdy odpad przybędzie do zakładu przetwórczego, odpowiednia kopia dokumentu przewozowego jest przesyłana do „wytwórcy" odpadu i w ten sposób zostaje on powiadomiony, że przesyłka dotarła bezpiecznie do miejsca jej przeznaczenia. Zużyte katalizatory, które zawierają chrom muszą być przewożone przez licencjonowanych przewoźników. Taki przewoźnik posiada odpowiedni numer identyfikacyjny oraz musi spełniać szereg wymagań stawianych przez federalne i stanowe władze ds. ochrony środowiska. Przerabiane katalizatory pochodzą z rafinerii ropy naftowej i różnych gałęzi przemysłu chemicznego, co powoduje, że ich skład chemiczny jest bardzo różny, ale jakość produkowanego stopu musi być taka, aby zawartość w nim Cu, Sn i P była możliwie jak najmniejsza.

10.1.7. Zastosowanie wtryskiwania sproszkowanych katalizatorów do kamienia miedziowego

Nikiel i kobalt są składnikami katalizatorów używanych w przemyśle petrochemicznym, gdzie podczas katalizowanych reakcji następuje ich stopniowe utlenianie. Tak więc co pewien okres muszą być one wymieniane, aby katalizowane procesy zachodziły z możliwie największą szybkością. Przemysł petrochemiczny w USA i Kanadzie generuje około milion ton zużytych katalizatorów [9], które przetapia się w piecach, celem odzysku niklu i kobaltu w formie stopu. Bardzo duży udział w zaspokajaniu popytu na nikiel i kobalt ma odzysk tych metali ze zużytych katalizatorów pochodzących z przemysłu petrochemicznego (~37%). Przerób tych materiałów pozwala przemysłowi petrochemicznemu na minimalizację kosztów związanych ze składowaniem tych odpadów, które w większości są uznawane za odpady toksyczne. Z drugiej strony zużyte katalizatory posiadają dużą wartość, gdyż zawierają 10% Ni i około 1% Co.

Przetop zużytych katalizatorów w piecu charakteryzuje się relatywnie niskim stopniem odzysku niklu i kobaltu. Stąd poszukiwania technologii odzysku tych metali ze zużytych katalizatorów, która zapewniałaby wyższy stopień odzysku metali. Jedną z nich może być wprowadzanie rozdrobnionego materiału katalizatora do kamienia miedziowego przez lance zanurzone w kąpieli.

Wyniki badań laboratoryjnych wskazały na możliwość opracowania takiej technologii. Do badań użyto kamienia miedziowego o dużej zawartości miedzi, przez co każda zmiana zawartości w nim niklu i kobaltu była mierzalna. Katalizatory do usuwania z wyrobów petrochemicznych organicznych związków metali składają się głównie z mieszanin Ni-Mo-V lub Mo-Co-V. Katalizatory do usuwania siarki z ropy naftowej także zawierają te metale. Katalizatory są zbudowane z ceramicznych granul pokrytych cienką warstwą Ni-Co-Mo-V. Podczas ich pracy w wysokich temperaturach nałożone metale ulegają utlenianiu. Katalizatory przeznaczone do badań zostały pokruszone, a następnie zmielone i przesiane. Średnia wielkość otrzymanego ziarna wynosiła 69 μm, a najgrubsza frakcja posiadała ziarna o średnicy około 245 μm. Założono, że większość niklu i kobaltu znajduje się na powierzchni ziaren. Aby potwierdzić tę hipotezę, wykonano dwie analizy chemiczne materiału. W pierwszej całą próbkę stopiono z nadtlenkiem sodu (Na_2O_2), a następnie całość rozpuszczono w kwasie solnym. W drugim przypadku próbkę ługowano w wodzie królewskiej i można uznać, że ługowanie zachodziło na powierzchni ziaren. Tabela 10.8 podaje wyniki obu analiz, które nie różnią się znacząco między sobą, co świadczy o prawdziwości przyjętej hipotezy.

Tabela 10.8

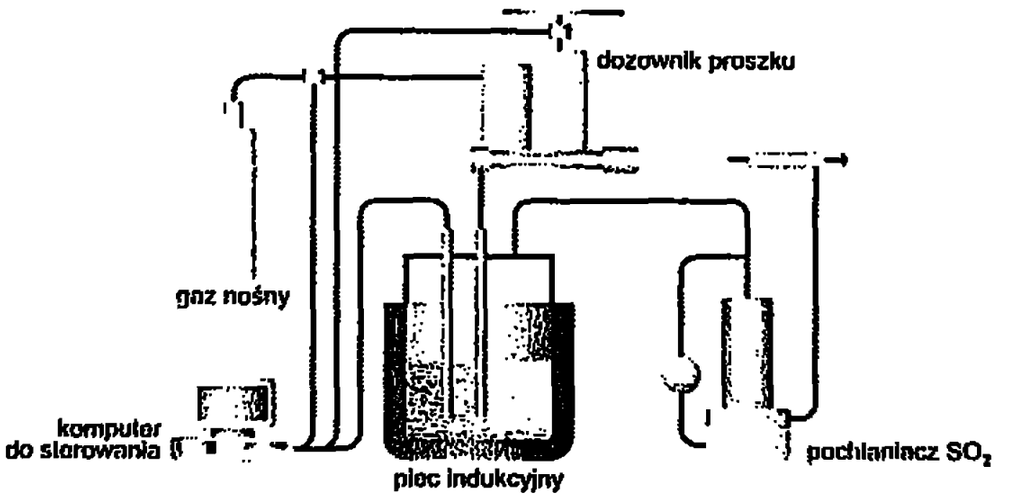
Analiza chemiczna kamienia i katalizatora [9]

Analizowany materiał	Cu	S	Fe	Ni	Co	Al	Si
Kamień miedziowy	69,5	20,7	3,9	0,87	0,034	–	–
Skład katalizatora	–	–	2,1	9,70	0,98	14,8	10,1
Próbka rozpuszczona w całości	–	–	–	9,70	0,98	–	–
Próbka ługowana powierzchniowo	–	–	–	9,34	0,94	–	–

Zawartość niklu i kobaltu określona w przypadku zastosowania ługowania powierzchniowego tylko nieznacznie różni się od rzeczywistej koncentracji tych metali. Rysunek 10.11 ilustruje schemat aparatury użytej do eksperymentu.

Kamień miedziowy był topiony w tyglu z MgO, który znajdował się w piecu indukcyjnym o mocy 75 kW. Tygiel był przykryty pokrywą z otworami na termoparę Pt-PtRh13, lancę, sondę tlenową; pokrywa posiada również otwór do pobierania prób. Lanca grafitowa o średnicy wewnętrznej 3 mm, a zewnętrznej 25 mm była umieszczona centralnie i zanurzona w kamieniu na głębokość 100 mm. Mieszanina sproszkowany katalizator–gaz była wytwarzana przez urządzenie o napędzie śrubowym, natomiast gazem nośnym był azot, a w dwóch wypadkach powietrze. Gazy odlotowe przechodziły przez skruber zawierający NaOH, aby zneutralizować SO_2. Masa wprowadzanego do kąpieli sproszkowanego katalizatora oraz intensywność przepływu gazu nośnego były monitorowane za pomocą komputera.

Kamień miedziany o masie 45 kg był topiony, a następnie lanca była umieszczana w topie na głębokości 100 mm i przez pięć minut przepuszczano azot celem homogenizacji topu, po czym pobierano próbkę do analizy. Następnie włączano urządzenie do wytwarzania mieszanki i rozpoczynano wdmuchiwanie sproszkowanego katalizatora.



Rys. 10.11. Schemat aparatury do badania rozpuszczalności niklu i kobaltu w kamieniu miedziowym [9]

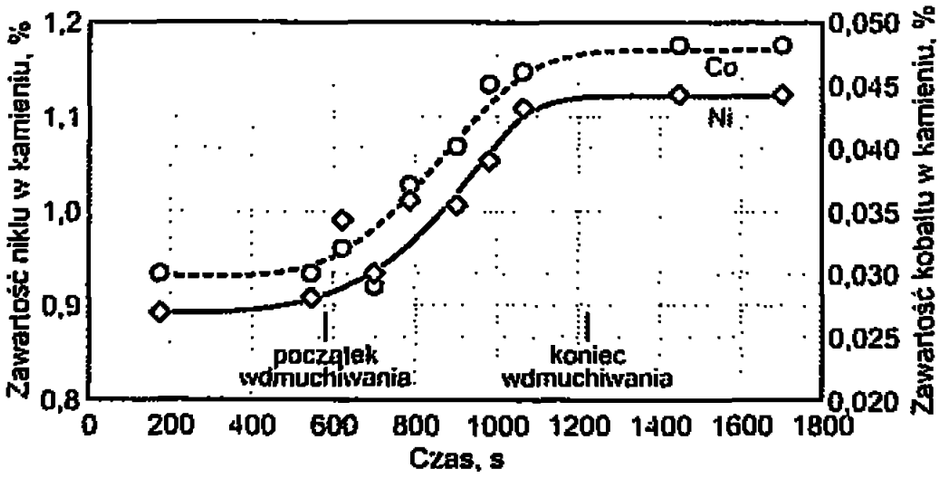
Tabela 10.9

Warunki prowadzenia eksperymentów [9]

Nr	Temp., °C	Charakterystyka gazu nośnego		Charakterystyka proszku	
		rodzaj gazu	intensywność, l/min.	wielkość, μm	intensywność, g/min.
1	1295	azot	7,4	69	206
2	1301	azot	7,3	69	162
3	1298	azot	7,6	69	240
4	1305	azot	7,8	245	88
5	1300	azot	9,2	245	155
6	1295	azot	7,9	69	155
7	1297	azot	10,3	69	353
8	1306	powietrze	9,1	69	384
9	1302	powietrze	7,3	69	56

Wdmuchiwanie sproszkowanego katalizatora do kamienia trwało od 2 do 10 minut, a próbki kamienia do analizy na zawartość niklu i kobaltu były pobierane co 30 sekund. Po wyłączeniu urządzenia do wytwarzania mieszaniny proszkowej azot przechodził przez kąpiel w dalszym ciągu przez 10–15 minut. Następnie zlewano żużel, po czym następowało kolejne wtryskiwanie proszku katalizatora. Do tej samej kąpieli wtryskiwano 2–3 porcje sproszkowanego katalizatora. Tabela 10.9 podaje parametry poszczególnych wytopów. Zmianę zawartości Ni i Co w kamieniu w funkcji czasu pokazuje rysunek 10.12. Stężenia niklu i kobaltu przed i po eksperymencie praktycznie nie ulegają zmianie, co dowodzi, że rozpuszczanie Ni i Co w kamieniu miedziowym zachodzi

całkowicie podczas wtryskiwania sproszkowanego katalizatora. Natomiast potwierdza się to, co intuicyjnie można było przypuszczać, że odzysk metali wzrasta wraz ze zmniejszeniem się rozmiaru drobin sproszkowanego katalizatora.



Rys. 10.12. Zależność zmiany zawartości niklu i kobaltu w kamieniu od czasu wdmuchiwania gazu ze sproszkowanym katalizatorem [9]

Analiza kamienia na zawartość tlenu wykazała, iż jego poziom w trakcie wdmuchiwania sproszkowanego katalizatora nie wzrósł w sposób znaczący, co wskazuje na to, że proces rozpuszczania niklu i kobaltu w kamieniu zachodzi zgodnie z następującymi reakcjami:

$$NiO + FeS = NiS + FeO \qquad (10.50)$$

$$CoO + FeS = CoS + FeO \qquad (10.51)$$

Reakcje z FeS są bardziej prawdopodobne, ponieważ zmiana energii swobodnej w przypadku tych reakcji przybiera wartości ujemne. Natomiast reakcje wymiany z Cu_2S charakteryzują się dodatnią zmianą energii swobodnej. Powiększenie stężenia FeS będzie oczywiście sprzyjać przechodzeniu Ni i Co do kamienia. Stopień odzysku Ni i Co może zostać znacznie powiększony, jeśli zwiększymy głębokość zanurzenia lancy. Natomiast przewaga tej metody nad powierzchniowym zaladunkiem katalizatora jest oczywista. W przypadku wsadowania katalizatora na powierzchnię kamienia miedziowego większość Ni i Co przejdzie do żużla.

10.2. Odzysk metali ze zużytych baterii

Wszystkie typy baterii zawierają w różnych ilościach toksyczne metale ciężkie, stąd Komisja Europejska wydała dyrektywę (EC Directive 91/157) w sprawie sklado-

wania akumulatorów i baterii zawierających substancje toksyczne. Baterie i akumulatory niklowo-kadmowe są powszechnie stosowane do zasilania niektórych urządzeń domowych oraz są stosowane również do zasilania awaryjnego instalacji elektronicznych. Baterie te są co raz częściej wypierane przez baterie, w których toksyczny kadm jest zastąpiony wodorkiem metalu (MH), ale wciąż akumulatory Ni-Cd są w pewnych przypadkach (np. górnictwo) niezastąpione i co jest także ważne – są tanie.

10.2.1. Odzysk Ni i Cd z akumulatorów i baterii Ni-Cd

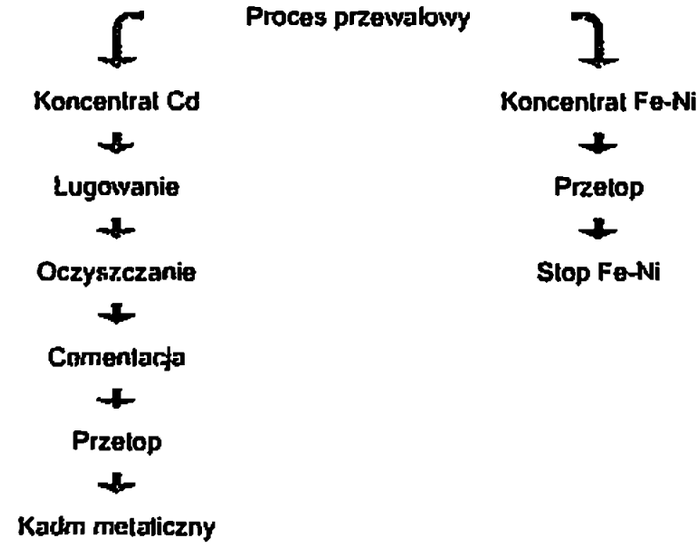
Bateria składa się z obudowy wykonanej zazwyczaj z blachy stalowej oraz elektrody dodatniej i elektrody ujemnej. Elektrody są wykonane ze stopów żelaza, do których przytwierdzone są aktywne części elektrod w formie pasty. Do anody przytwierdzona jest odpowiednio spreparowana pasta kadmowa, a do katody pasta niklowa, która zawiera zasadowy tlenek niklu(III), zaś elektrolitem jest KOH. Na elektrodach zachodzą następujące reakcje:

$$\text{anoda: } Cd + 2OH^- = Cd(OH)_2 + 2e^- \tag{10.52}$$

$$\text{katoda: } 2NiO(OH) + 2H_2O + 2e^- = 2Ni(OH)_2 + 2OH^- \tag{10.53}$$

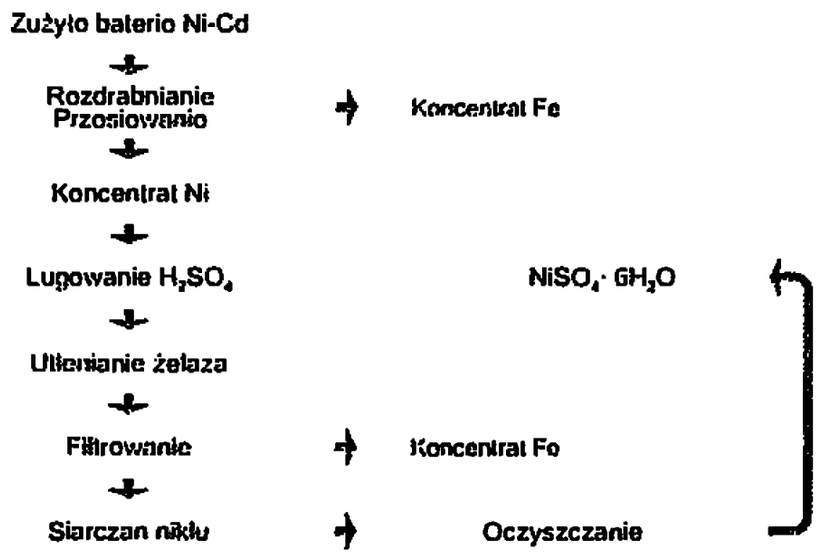
Zużyte baterie i akumulatory Ni-Cd będą zawierać mieszaninę Cd, $Cd(OH)_2$, $NiO(OH)$, $Ni(OH)_2$, Fe, plastyk i papier. Proces przerobu zużytych baterii i akumulatorów Ni-Cd musi rozpocząć się od ich rozdrobnienia, którego celem jest odsłonięcie zamkniętego przez obudowę wnętrza. W drugim etapie usuwa się Cd, co może być przeprowadzone w piecu przewałowym w temperaturze 1200–1250 °C i w atmosferze redukującej [10]. Usuwanie kadmu można również przeprowadzić w piecu próżniowym w temperaturze 900 °C [11]. Po usunięciu kadmu, pozostałość jest topiona w atmosferze redukującej, celem utworzenia stopu Fe-Ni-Co-..., który jest sprzedawany hutom stali. Rysunek 10.13 ilustruje schemat takiego procesu. Rozdrobniony złom akumulatorów Ni-Cd jest kierowany do pieca przewałowego, gdzie w temperaturze 1200–1250 °C kadm jest odparowany i gromadzi się w układzie odpylania pieca. Pozostałość jest przetapiana na stop żelazo-nikiel w elektrycznym piecu łukowym.

Koncentrat kadmowy jest zanieczyszczony i musi być oczyszczony. Pierwszym etapem procesu jest ługowanie, przy czym ta operacja jest realizowana dwustopniowo. Najpierw koncentrat kadmowy jest ługowany za pomocą 5-procentowego roztworu kwasu siarkowego w temperaturze 50 °C. Po dwóch godzinach ługowania w tych warunkach, uzyskana pulpa jest rozcieńczona wodą w stosunku 1:5, a następnie filtrowana. Otrzymany osad jest ponownie ługowany za pomocą roztworu kwasu siarkowego(VI) (5 g/dm^3) przy obecności $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (2 g/dm^3). Roztwór siarczanu kadmu oczyszcza się między innymi przez cementację i krystalizację. Wydzielony siarczan kadmu przerabia się w podwyższonych temperaturach na kadm metaliczny.



Rys. 10.13. Uproszczony schemat procesu odzysku metali ze zużytych akumulatorów Ni-Cd [10]

Jeśli chcemy rozdzielić metale, to musimy zastosować procesy hydrometalurgiczne. Aby odseparować nikiel od żelaza, możemy zastosować proces, którego uproszczony schemat ilustruje rysunek 10.14. Po odpędzeniu kadmu w piecu próżniowym, pozostałość jest rozdrabniana za pomocą rozdrabniacza młotkowego. Następnie przesiewa się rozdrobniony materiał, przez co można w dużym stopniu oddzielić żelazo od niklu (tab. 10.10).



Rys. 10.14. Uproszczony schemat procesu przerobu zużytych baterii Ni-Cd [11]

Tabela 10.10

Przykładowy skład frakcji powstałych z rozdrobnienia zużytych baterii Ni-Cd [11]

Rozmiar frakcji, mesh	Udział frakcji, %	Skład chemiczny frakcji, %			
		Ni	Fe	Co	Cd(ppm)
–14	22,2	5,68	88,0	0,48	25
14/20	16,9	38,63	11,02	3,80	3
20/28	8,8	37,78	6,01	3,21	2,2
+28	52,0	43,59	7,91	4,74	7,2

Jak widać frakcja poniżej 14 mesh jest bogata w żelazo, a wszystkie pozostałe, a zwłaszcza ta powyżej 28 mesh, są bogate w nikiel. Po odseparowaniu frakcji bogatej w żelazo pozostałość jest myta za pomocą wody celem usunięcia KOH, które jest elektrolitem w baterii Ni-Cd. Woda zawierająca rozpuszczone KOH może być użyta do neutralizacji roztworu po ługowaniu.

W następnym etapie frakcje bogate w nikiel są ługowane za pomocą kwasu siarkowego w temperaturze 70 °C i przy napowietrzaniu roztworu, którego celem jest utlenianie żelaza i wytrącenia go w formie zasadowego tlenku żelaza(III):

$$4Fe + 6H_2SO_4 + 3O_2 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O \quad (10.54)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O = 2FeO(OH)\downarrow + 3H_2SO_4 \quad (10.55)$$

Do roztworu przechodzi także nikiel:

$$NiO + H_2SO_4 = NiSO_4 + H_2O \quad (10.56)$$

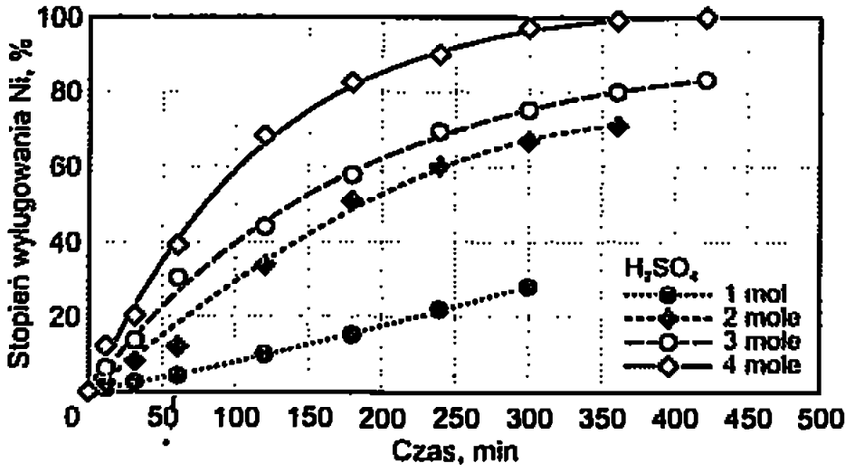
$$Ni + H_2SO_4 + 0{,}5O_2 = NiSO_4 + H_2O \quad (10.57)$$

Rysunek 10.15 ilustruje zmianę stopnia wyługowania niklu z upływem czasu.

Żelazo w tych warunkach ługuje się znacznie szybciej niż nikiel. Aby z roztworu wytrącić żelazo, jego końcowe pH nie może być zbyt niskie (pH ≥ 2,7). W celu podwyższenia pH roztworu możemy użyć wody, którą płukaliśmy koncentrat niklowy, gdyż zawiera rozpuszczone KOH.

Proces oczyszczania roztworu siarczanu niklu polega na dwukrotnej krystalizacji $NiSO_4 \cdot 6H_2O$. Przed procesem krystalizacji musimy z roztworu usunąć wolny kwas siarkowy, dodając do roztworu węglanu niklu:

$$NiCO_3 + H_2SO_4 = NiSO_4 + H_2O + CO_2 \quad (10.58)$$



Rys. 10.15. Zależność stopnia wylugowania niklu od czasu i stężenia kwasu siarkowego w temperaturze 70 °C [11]

W wyniku tej operacji pH roztworu wzrasta, co sprawia, że część obecnego w roztworze żelazu wydziela się jako $Fe(OH)_3$. Otrzymany w ten sposób siarczan niklu jest już produktem handlowym. Możliwe jest także zastosowanie wymieniaczy jonowych do separacji niklu, kadmu i żelaza [12].

10.2.2. Odzysk metali ze zużytych baterii wielokrotnego użycia typu Ni-MH

Baterie wielokrotnego użycia (*rechargeable*) zostały wprowadzone do użycia wiele lat temu. Taka bateria zbudowana jest z niklu (Ni) oraz z wodorku jakiegoś innego metalu (MH), posiada znacznie większą pojemność i jest bardziej bezpieczna aniżeli baterie starego typu Ni-Cd. Oprócz tego baterie typu Ni-Cd stanowią zagrożenie dla środowiska, ze względu na zawartość Cd, który jest uważany za pierwiastek szkodliwy i zgodnie z regulacjami Unii Europejskiej oraz USA nie spełnia wymagań testu ługowalności. Baterie typu Ni-MH są używane w telefonach komórkowych, a w przyszłości po ulepszeniu mogą być użyte do napędu samochodów, co wywoła lawinowy wzrost ilości produkowanych baterii, które po pewnym czasie będą musiały być przerobione.

Zadaniem naszym będzie odzyskanie z baterii typu Ni-MH, Ni, Co oraz metali ziem rzadkich przez kombinację procesów mechanicznych i hydrometalurgicznych. Baterie typu Ni-MH mają znacznie więcej zalet niż baterie Ni-Cd, a mianowicie:

- większą pojemność elektryczną – jest ona około dwa razy większa aniżeli baterii Ni-Cd;
- dłuższy czas pracy – takie baterie mogą być ładowane więcej niż 1000 razy;
- większy zakres temperatur (–20–60 °C).

Jest w użyciu kilka typów baterii Ni-MH, a jedną z nich jest taka, której elektroda jest zbudowana ze związku międzymetalicznego $LaNi_5$; często oznacza się te stopy symbolem AB_5. Związek $LaNi_5$ służy do produkcji elektrod ujemnych w bateriach, i podczas ładowania przechodzi w związek $LaNi_5H_6$. Tabela 10.11 zawiera dane dotyczące różnych baterii.

Tabela 10.11

Pojemności elektryczne niektórych typów baterii wielokrotnego zużycia [13]

Bateria	Gęstość energii	
	Wh/kg	Wh/dm^3
Pb	30–40	50–100
Ni-Cd	35–50	70–180
Ni-MH	50–80	140–215

Drugim typem materiału do budowy elektrod do baterii typu Ni-MH są związki typu AB_2. Stopy te mają skład, który można wyrazić formułą $(Ti_{2-x}Zr_xV_{4-y}Ni_y)_{1-z}Cr_z$, przy czym $x \in (0–1{,}5)$, $y \in (0{,}6–3{,}5)$ i $z < 0{,}2$. Oznaczenie tych baterii AB_2 pochodzi od tego, że stosunek % at. Ti/% at. Zr oraz % at. Ni/% at. V wynosi 1:2.

Reakcje zachodzące podczas procesu rozładowania i ładowania takich baterii są następujące:

$$\text{katoda: } M + H_2O + e^- \leftrightarrow MH + OH^- \tag{10.59}$$

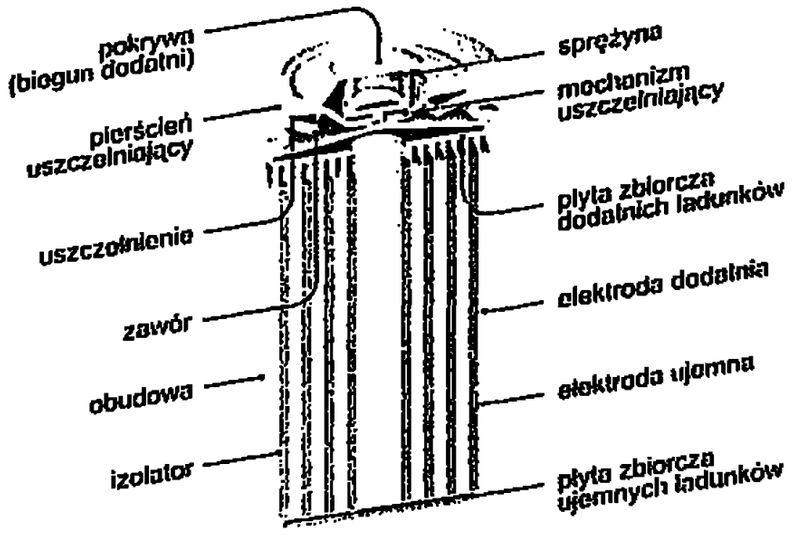
$$\text{anoda: } Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow NiOOH + H_2O + e^- \tag{10.60}$$

Ze względu na zalety baterie są produkowane w coraz to większych ilościach i służą do zasilania podręcznych urządzeń elektronicznych. Recykling tych baterii jest istotnym przedsięwzięciem Mitsui Mining&Smelting Co., Ltd., które jest jednym z największych producentów stopów do magazynowania wodoru, czyli stopów MH. Firma ta rozpoczęła badania nad recyklingiem tych baterii, przy czym sponsorem tych badań był rząd japoński.

10.2.2.1. Konstrukcja baterii Ni-MH

Rysunek 10.16 pokazuje budowę baterii Ni-MH, przy czym całość jest otoczona szczelną osłoną, która przeciwdziała wyciekaniu elektrolitu i gazu podczas ich ładowania.

Elektroda dodatnia składa się z porowatej blachy niklowej i wodorotlenku niklu jako czynnika aktywnego. Elektroda ujemna jest zbudowana także z porowatej blachy niklowej i stopu magazynującego wodór, jak np. Mn-Ni-Co. Obie elektrody są rozdzielone za pomocą izolatora, a ich skład podaje tabela 10.12.



Rys. 10.16. Budowa baterii typu Ni-MH [13]

Tabela 10.12

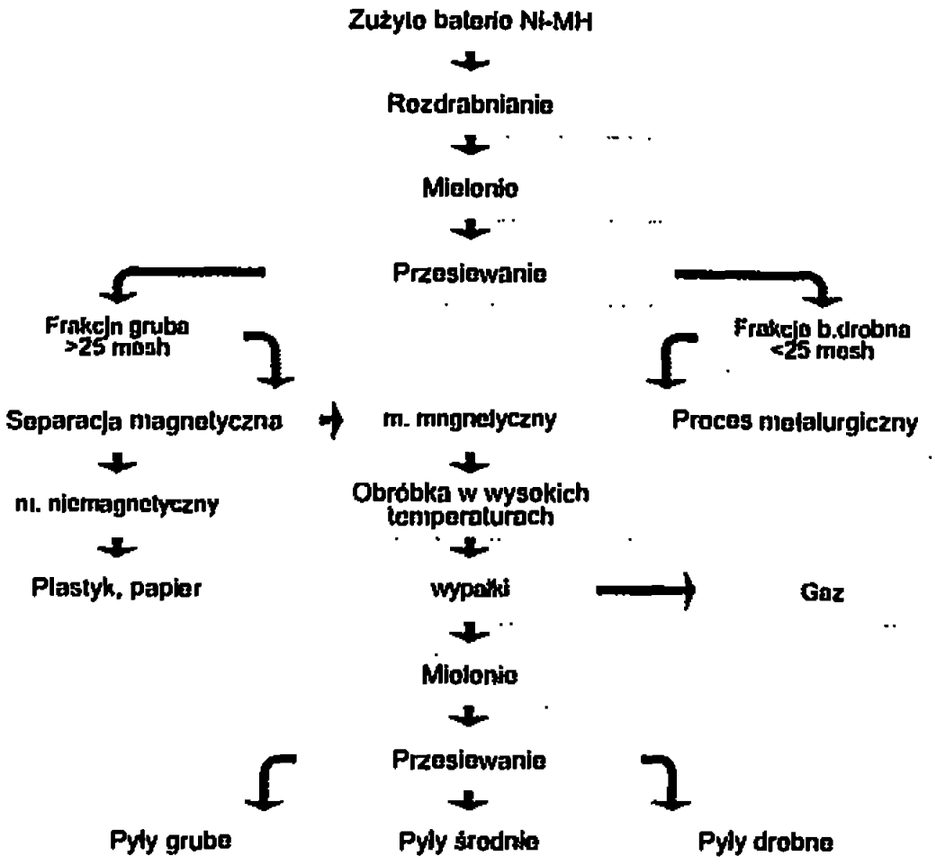
Skład chemiczny (% mas.) elektrod baterii produkowanych przez dwóch wytwórców [13]

Elektroda	Ni	Co	Mn	La	Ce	Pr	Nd	Al	Zn
Dodatnia nr 1	62,4	7,0	–	–	–	–	–	–	0,28
nr 2	62,2	7,1	–	–	–	–	–	–	0,28
Ujemna nr 1	61,3	6,9	3,8	11,6	0,9	0,9	3,7	1,4	0,8
nr 2	67,1	6,9	3,3	6,2	9,9	0,8	3,3	1,2	0,8

Zadaniem procesu recyklingu jest odzysk Ni, Co, a także pierwiastków ziem rzadkich.

10.2.2.2. Obróbka mechniczna zużytych baterii Ni-MH

Na potrzeby użytkowników kilka (4–5) baterii jest montowanych w jednym pakiecie, a plastykowa obudowa służy jako pojemnik. Dlatego pierwszą czynnością musi być rozdrobnienie tych baterii, aby oddzielić elementy składowe. Rysunek 10.17 pokazuje schemat procesu mechanicznego rozdrabniania baterii. Baterie są rozdrabniane w urządzeniu tnącym, a następnie w maszynie ścierającej, po czym otrzymany materiał jest segregowany ze względu na rozmiary. Najdrobniejszą frakcję (–28 mesh) stanowi przede wszystkim wodorotlenek niklu oraz stopy do magazynowania wodoru. Grubsze części są poddawane separacji magnetycznej, w wyniku której oddziela się żywicę, plastyk i papier od części magnetycznej.



Rys. 10.17. Schemat procesu przeróbki mechanicznej zużytych baterii typu Ni-MH [13]

Materiał magnetyczny jest poddawany procesowi termicznemu celem usunięcia części organicznych, które przywarły do fragmentów metalicznych. Pozostałość jest ponownie rozdrabniana, a następnie przesiewana przez sita celem wydzielenia trzech frakcji. Zgrubna frakcja (+16 mesh), frakcja pośrednia (–16 + 24 mesh) oraz frakcja najdrobniejsza (–24 mesh). Tabela 10.13 podaje skład chemiczny poszczególnych produktów procesu mechanicznego rozdrabniania.

Tabela 10.13

Skład chemiczny (% mas.) produktów procesu rozdrabniania [13]

Numer frakcji	Masa, [g]	Ni	Co	RE*	Fe
1 (wodorotlenek niklu, Ni-Re)	145,4	50,8	8,9	7,1	0,9
2 (żywice, plastyk, papier)	46,5	–	–	–	–
3 (obudowa stalowa)	56,5	7,3	0,1	–	91,1
4 (obudowa stalowa)	2,5	60,5	0,9	0,4	29,0
5 (porowaty nikiel)	51,7	80,5	3,4	1,5	1,6

RE* – metale ziem rzadkich

Jak widać cenne pierwiastki kumulują się przede wszystkim we frakcjach nr 1, 4 i 5.

10.2.2.3. Procesy hydrometalurgiczne wykorzystywane do przerobu zużytych baterii

Podstawowym zadaniem procesu hydrometalurgicznego jest usunięcie niepożądanych pierwiastków (Fe, Zn, Al) na drodze chemicznej. Ponieważ przypuszcza się, że obok baterii typu Ni-MH mogą przez przypadek pojawić się baterie Ni-Cd, wobec tego zanieczyszczeniem może być także Cd; ponadto może pojawić się miedź. Zadaniem tego procesu będzie rozdział głównych składników baterii, a mianowicie Ni i Co i otrzymanie tych metali w stanie czystym.

Pierwszym etapem procesu było ługowanie za pomocą kwasu siarkowego, kwasu solnego i węglanu amonu. Wyniki procesu ługowania zawiera tabela 10.14.

Tabela 10.14

Stopień ekstrakcji składników ze zużytych baterii w zależności od rodzaju czynnika ługującego [13]

Materiał wyjściowy	% Ni	% Co	% RE*	% Fe	% Al	% Zn
Materiał wyjściowy	47,1	9,55	21,62	0,27	1,20	0,60
Efektywność ługowania:						
H_2SO_4	98	97	92%	93	94	94
HCl	98	94	97%	92	<99	<99
$(NH_4)_2CO_3$	31	27	0,6%	0,47	–	–

RE* – metale ziem rzadkich

Jak widać z powyższej tabeli, kwas siarkowy oraz kwas solny charakteryzuje się bardzo dużą szybkością ługowania. Natomiast interesujący jest przypadek ługowania za pomocą węglanu amonu, który charakteryzuje się małą szybkością ługowania, ale jest to ługowanie w dużym stopniu selektywne. Z punktu widzenia ekonomii procesu najlepszym czynnikiem ługującym będzie kwas siarkowy.

10.2.2.4. Separacja metali ziem rzadkich (RE)

Oddzielenie pierwiastków ziem rzadkich od roztworu ługującego przeprowadzono za pomocą metody polegającej na utworzeniu podwójnej soli, która charakteryzuje się małą rozpuszczalnością. Roztwór po ługowaniu został zadany siarczanem sodu Na_2SO_4 i w efekcie wydzieliła się sól podwójna $NaRE(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (sole zawierające więcej niż jeden kation lub więcej niż jeden anion). Otrzymana sól jest poddawana procesowi rozdziału na poszczególne pierwiastki.

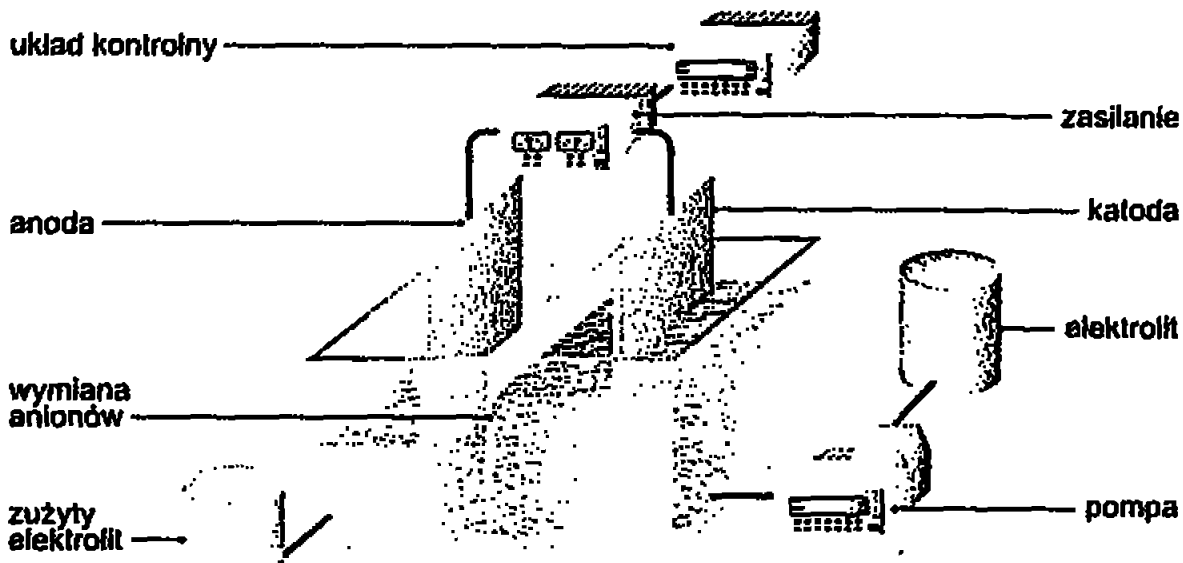
10.2.2.5. Separacja innych domieszek

Przeprowadzano badania nad oddzieleniem Zn i Cu od niklu. Zn i Cu mogą zostać oddzielone od Ni i Co przy pH = 2–3 przez wydzielanie ich w formie siarczku. Po dodaniu siarczku sodu Na_2S wydziela się siarczek miedzi.

10.2.2.6. Elektrolityczne wydzielanie Ni i Co

Po usunięciu metali ziem rzadkich i innych zanieczyszczeń (Cu, Zn) w roztworze pozostaje Co i Ni, które wydzielamy przez elektrolizę roztworu.

Rysunek 10.18 pokazuje schemat aparatury do przeprowadzania elektrolizy. Anodą jest blacha ołowiana, natomiast katoda jest z niklu. Przegroda z żywicy rozdziela przestrzeń anodową od katodowej, co zapobiega zmianie pH w obu częściach wanny i pozwala na wymianę anionów. Elektrolit był wprowadzany do przestrzeni katodowej za pomocą pompy, a następnie po osadzeniu na katodzie niklu i kobaltu zasila przestrzeń anodową.

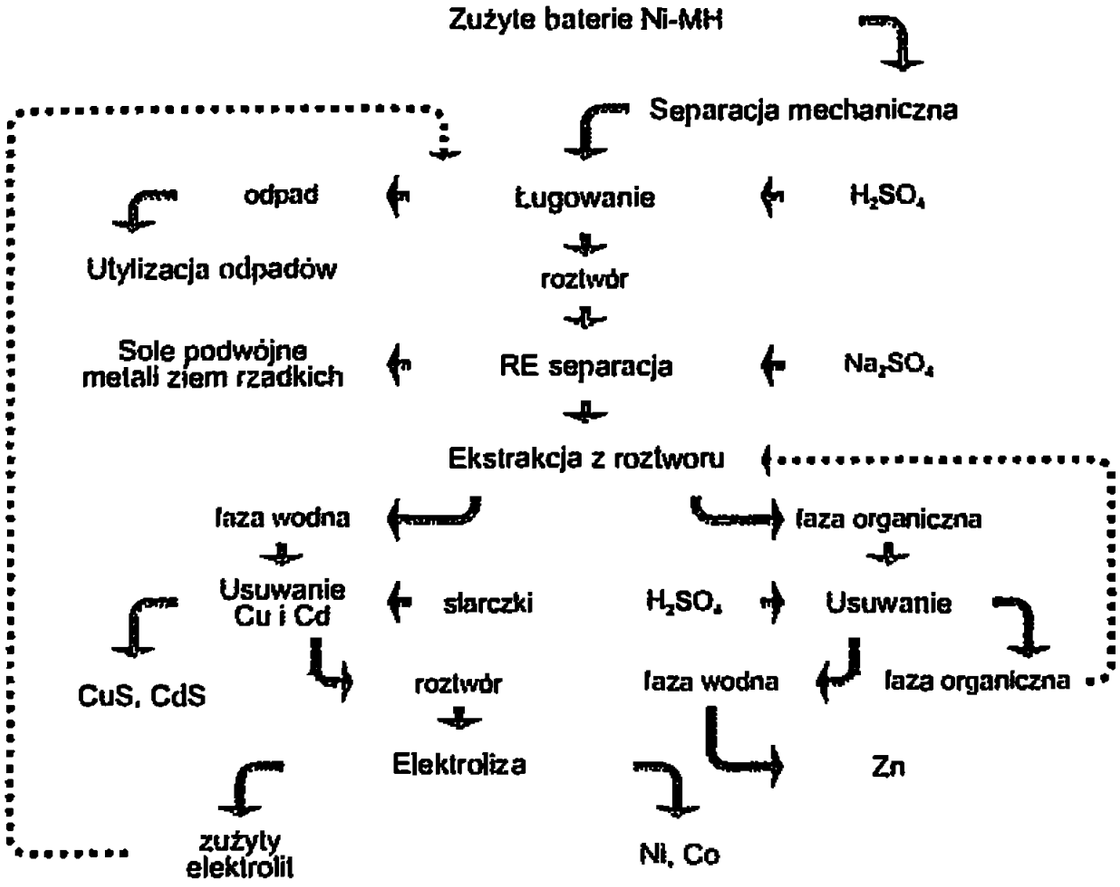


Rys. 10.18. Schemat aparatury do badań nad elektrolizą metali [13]

Otrzymany osad na katodzie zawierał 80,3% Ni i 19,3 % Co, co oznacza, że te dwa metale stanowiły 99,6%. Jest to czystość wystarczająca do powtórnego użycia stopu do budowy nowych ogniw.

W podsumowaniu można stwierdzić, że mechaniczne rozdrabnianie baterii typu Ni-MH jest niezbędne, aby następnie przejść do mechanicznej obróbki materiału (przesiewanie, separacja magnetyczna). Jest to efektywny sposób separacji wstępnej, który pozwala na wydzielenie materiałów użytecznych do dalszej przeróbki. Metale ziem rzadkich (RE) są oddzielane z roztworu po ługowaniu za pomocą metody podwójnej soli. Ni i Co wydziela się na drodze elektrolitycznej, a otrzymany stop jest na tyle czysty, aby mógł zostać ponownie zastosowany.

Schemat ideowy obiegu materiałów zakładu przerabiającego baterie Ni-MH pokazuje rysunek 10.19.



Rys. 10.19. Schemat zakładu przerabiającego zużyte baterie typu Ni-MH [13]

10.2.3. Odzysk metali z zużytych baterii typu AB_2

Do badań nad recyklingiem baterii Ni-MH typu AA wybrano wyroby dwóch producentów. Każda bateria waży około 24 g i zawiera ujemną elektrodę, która jest wykonana ze związku międzymetalicznego typu AB_2. Skład tych baterii podaje tabela 10.15.

Tabela 10.15

Skład baterii typu AA pochodzących od dwóch producentów [14]

Producent	Elektroda ujemna				Elektroda dodatnia		
	% ogniwa	Ni-Co	Ti-V-Zr	podkładka	% ogniwa	Ni-Co	podkładka
1	24%	54%	42%	siatka Ni	21%	62%	folia Fe
2	30%	43%	47%	siatka Ni	33%	59%	wełna Ni

Elektroda dodatnia w przypadku producenta nr 1 to 21% mas. udziału w masie baterii. Zawiera ona perforowaną folię z żelaza, która stanowi podkładkę pod warstwę

sproszkowanych wodorotlenków kobaltu i niklu. Ta właśnie podkładka z perforowanej folii Fe stanowi 8% całkowitej masy wewnętrznej baterii. Natomiast wytwórca baterii nr 2 produkuje inne elektrody dodatnie, a mianowicie z włókniny niklowej. Próby przeprowadzono z bateriami, z których zdjęto obudowę stalową, aby zmniejszyć zawartość żelaza.

10.2.3.1. Próby ługowania

Wstępne próby ługowania prowadzono z bateriami od wytwórcy nr 1, przy czym czynnikiem ługującym były roztwory 2M H_2SO_4, 4M HCl i 4M HNO_3. W każdym doświadczeniu wnętrze baterii o wadze około 16,5 g było ługowane w 500 ml roztworu kwasu przez 6 godzin, przy czym nie mieszano roztworu. Wyniki tych doświadczeń prezentuje tabela 10.16. Żelazo i nikiel ługują się prawie do końca w kwasie azotowym, podczas gdy ługowalność innych pierwiastków pozostaje na niskim poziomie. Podgrzanie roztworów przyspiesza proces ługowania. Metale o wysokiej temperaturze topienia (Cr, V, Ti, Zr) najlepiej się ługują w gorącym kwasie solnym (HCl).

Tabela 10.16

Zależność stopnia ekstrakcji składników zużytych baterii od temperatury i rodzaju kwasu [15]

Rodzaj kwasu	Temp (°C)	Stopień ekstrakcji, %						
		Co	Ni	Fe	Cr	V	Ti	Zr
HCl (4M)	25	28,1	19,3	9,8	4,7	6,7	16,1	10,8
	75	88,4	76,5	53,8	68,9	69,9	17,5	62,9
H_2SO_4 (2M)	25	32,0	24,2	11,8	2,2	3,5	8,7	6,4
	75	58,3	54,4	49,6	19,1	22,4	35,4	31,8
HNO_3 (4M)	25	48,9	86,4	94,6	0	5,3	18,9	10,0
	75	77,1	100	97,5	25,6	31,9	48,1	43,4

10.2.3.2. Ekstrakcja metali z roztworu

Przeprowadzono próby ekstrakcji metali z roztworu po ługowaniu za pomocą HCl. Badano wpływ długości czasu mieszania na efektywność ekstrakcji przy użyciu wymieniacza jonowego D_2EHPA(Di-2 ethylhexyl phosphoric acid) rozpuszczony w roztworze kerazyny. Próby te przeprowadzono z roztworami otrzymanymi po ługowaniu baterii nr 1 oraz nr 2, przy czym nie ustalano pH roztworów.

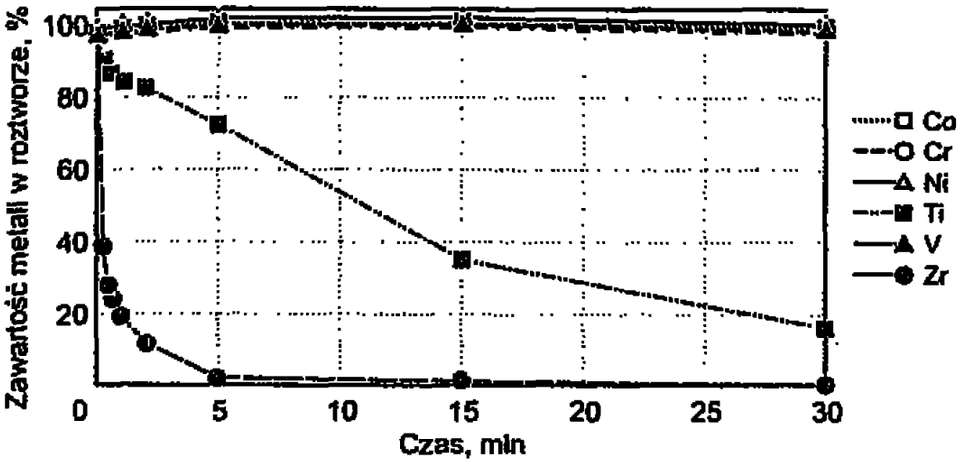
Roztwór nr 1 zawierał:

Co – 3,9 g/l; Cr – 2,3 g/l; Fe – 0,21 g/l; Ni – 36,1 g/l;
Ti – 4,7 g/l; V – 6,8 g/l oraz Zr – 7,5 g/l.

Roztwór nr 2 zawierał:

Co – 2,1 g/l; Cr – 0,85 g/l; Fe – 0,18 g/l; Ni – 17,5 g/l;
Ti – 1,9 g/l; V – 2,5 g/l; Zr – 3,3 g/l oraz Al – 0,34 g/l.

Rysunek 10.20 ilustruje stopień odzysku tych metali z roztworów. Ekstrakcja cyrkonu zachodzi bardzo szybko i zostaje zakończona w czasie krótszym niż 15 min w przypadku roztworu nr 1, natomiast w przypadku roztworu nr 2 ten czas nie przekracza 5 min. Stosunkowo dobrze zachodzi ekstrakcja Ti, ale stężenie innych metali pozostaje prawie na niezmienionym poziomie, nawet wówczas, gdy intensywne mieszanie przedłuży się do 30 minut.



Rys. 10.20. Zależność pomiędzy ilością metali w roztworze a czasem procesu (producent 1) [15]

Natomiast ekstrakcja z tych roztworów przy kontroli pH wydaje się zachodzić ze znacznie lepszym skutkiem. Dla pH ustalanych powyżej 1 za pomocą NaOH i NH_4OH otrzymano bardzo interesujące wyniki. W przypadku użycia NaOH 98% Zr i 96% Ti zostało wyekstrahowane już po 15 sekundach mieszania.

Oprócz tego ponad 55% V zostało wyekstrahowane po 30 minutach intensywnego mieszania. W przypadku użycia NH_4OH otrzymano następujące wyniki po 15 sekundach intensywnego mieszania: wyekstrahowano 92% Zr i 89% Ti.

10.2.4. Technologia firmy Batrec

Technologia tej firmy jest przeznaczona do przerobu różnego rodzaju baterii, przy czym większość wsadu stanowiły tzw. „suche baterie". Są dwa typy baterii „suchych". W jednym z nich elektroda dodatnia składa się z pręta węglowego otoczonego mieszaniną węgla i tlenku manganu(IV), a katodą jest cynk. Elektrolitem w takich bateriach jest salmiak (NH_4Cl) z dodatkami chlorku cynku ($ZnCl_2$) oraz chlorków takich metali jak: Hg, Pb, Cd i In, które zapobiegają korozji i poprawiają sprawność baterii. W drugim typie baterii (baterie alkaliczne) elektrodą dodatnią jest mosiądz pokryty cyną

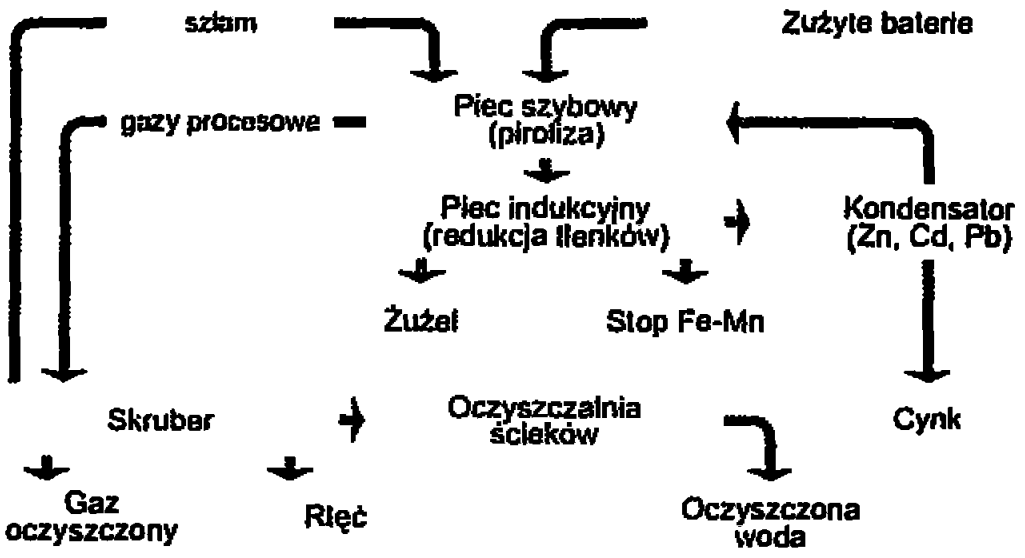
i otoczony mieszaniną KOH + Zn, a elektrodą ujemną jest obudowa stalowa pokryta niklem, do której przytwierdzona jest warstwa MnO_2. Reakcje zachodzące w takim ogniwie to:

$$\text{anoda: } Zn + 2OH^- = ZnO + H_2O + 2e^- \tag{10.61}$$

$$\text{katoda: } 2MnO_2 + H_2O + 2e^- = Mn_2O_3 + 2OH^- \tag{10.62}$$

Te baterie także zawierają niewielkie dodatki rtęci lub innych metali (Pb, Cd, In), które poprawiają ich sprawność i zapobiegają korozji.

Schemat ideowy procesu do przerobu tego typu baterii obrazuje rysunek 10.21. Zużyte baterie bez żadnej obróbki wstępnej są ładowane do pieca szybowego. W piecu szybowym baterie przebywają około czterech godzin w temperaturach 300 °C (góra pieca) – 750 °C (dół pieca).



Rys. 10.21. Schemat procesu przerobu zużytych baterii firmy Batrec [15]

W piecu zachodzi piroliza organicznych składników baterii oraz odpędzenie rtęci. Rtęć pochodzi z tych baterii, które zawierają ten pierwiastek. Gazy procesowe z pieca szybowego są dopalane w komorze w temperaturze 1000 °C, a następnie po schłodzeniu oczyszczane na mokro w skruberze. Szlamy ze skrubera mogą zawierać rtęć i dlatego są prażone w specjalnym piecu celem jej odpędzenia. Po odpędzeniu rtęci szlamy są zawracane do pieca szybowego.

Baterie po pirolizie są ładowane do pieca indukcyjnego, gdzie następuje ich topienie oraz redukcja tlenków metali (MnO_2, ZnO, FeO, ...) w temperaturze 1500 °C.

Wsadem do pieca indukcyjnego oprócz wyprażonych baterii jest koks i MnO_2. W temperaturze procesu topi się stop, którego głównym składnikami są żelazo i mangan, a oprócz tego tworzy się żużel. Natomiast cynk, kadm, ołów odparowują i są

wyłapywane w kondensatorze rozbryzgowym, przy czym rozbryzgiwanym metalem jest cynk. Aby przeciwdziałać reoksydacji par cynku, przejście pomiędzy piecem indukcyjnym a kondensatorem jest ogrzewane.

Tabela 10.17 podaje przybliżone masy poszczególnych składników i otrzymanych produktów w odniesieniu do tony przerobionych baterii.

Tabela 10.17

Skład wsadowanych baterii i masy produktów [16]

1000 kg zużytych baterii składa się z:		Produkty	
Substancje organiczne	50–100 kg	Stop Fe-Mn	~390 kg
Grafit	50–100 kg	Cynk	~200 kg
Woda	50–100 kg	Rtęć	~ 1,5 kg
Sole (chlorki)	50–100 kg	Żużel	~ 50 kg
Metale	~600 kg	Reszta: gazy procesowe i pyły	
Elektrolity	50 kg		

Gazy procesowe były pierwotnie odpylane, a CO podawany do pieca szybowego, gdzie był spalany. Obecnie gazy procesowe z pieca indukcyjnego są bezpośrednio podawane do pieca szybowego [16]. Produktami procesu są:

- stop Fe-Mn, który zawiera 25–40% Mn,
- cynk metaliczny, który zawiera 99,0% Zn,
- rtęć (po rafinacji), która zawiera 99,995% Hg,
- żużel spełniający test ługowalności – dopuszczony do budowy dróg.

Zakład firmy Batrec spełnia wszystkie bardzo restrykcyjne normy emisji substancji szkodliwych, które obowiązują w Szwajcarii. Przykładowo tabela 10.18 zawiera dane dotyczące czystości gazów procesowych wypuszczanych przez zakład do atmosfery.

Tabela 10.18

Porównanie składu gazów procesowych (po oczyszczeniu) wypuszczanych do otoczenia [16]

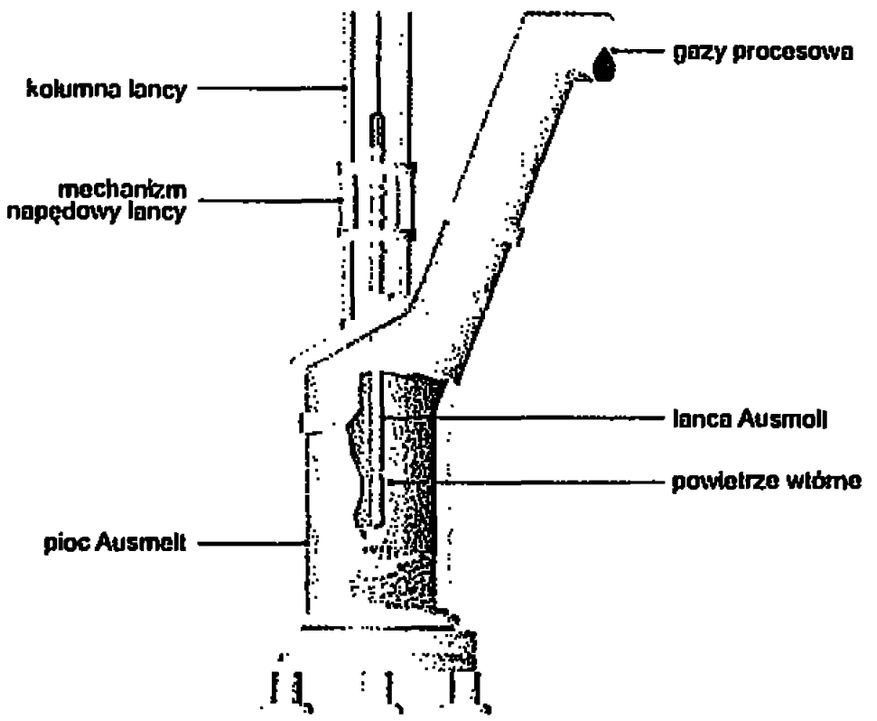
Substancja	Obowiązująca norma	Emisja zakładu
Tlenek węgla, mg/m^3	–	2–16
Tlenek azotu, g/h	1000	720
Węgiel (sumaryczny), mg/m^3	20	<2
Rtęć, mg/m^3	0,1	–
Drobne pyły, mg/m^3	20	0,087±0,022
Dioksyny lub furany, ng/m^3	0,1	0,017

Zdolność produkcyjna zakładu wynosi 4000 Mg/rok, przy czym 3200 Mg stanowią baterie różnego typu, a oprócz tego zakład utylizuje różne odpady (amalgamaty dentystyczne, wkłady filtrów do wyłapywania rtęci, termometry rtęciowe, przełączniki rtęciowe, itp.) zawierające metale ciężkie.

10.2.5. Zastosowanie technologii Ausmelt do przerobu zużytych baterii Ni-Cd

Technologia Ausmelt znalazła szereg zastosowań w metalurgii metali nieżelaznych i należy do nowej generacji metod wytwarzania reaktorów zapewniających intensywny przebieg procesów topienia koncentratów różnych metali (Zn, Pb, Cu, Sn).

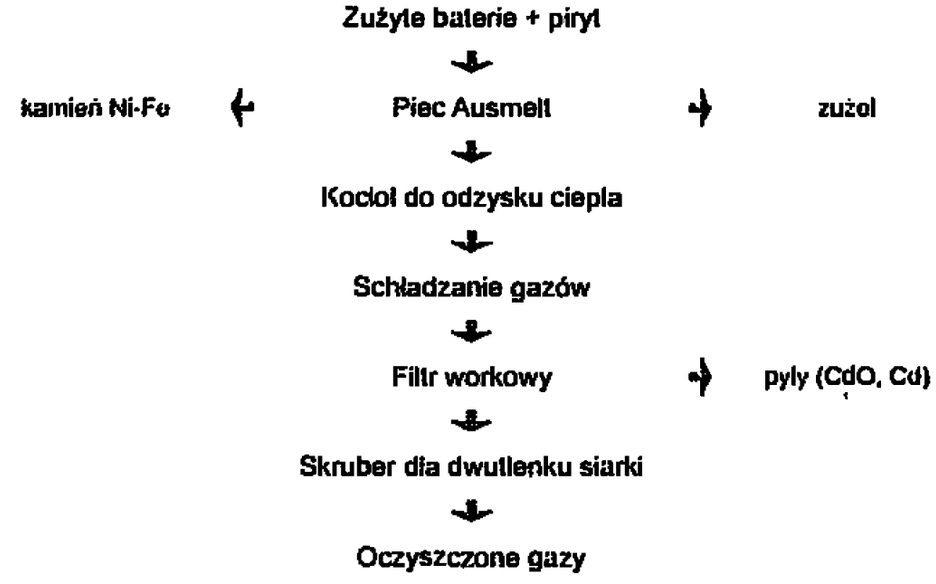
Obecnie prowadzone są badania w skali pilotażowej nad zastosowaniem tego reaktora do przerobu zużytych baterii. Rysunek 10.22 ilustruje schemat reaktora Ausmelt.



Rys. 10.22. Schemat reaktora Ausmelt [17]

Najważniejszym elementem tej technologii jest pionowa lanca zanurzona w warstwie żużla. Żużel jest intensywnie mieszany przez wdmuchiwany przez lancę dmuch, którym jest powietrze wzbogacone w tlen, potrzebne do spalania paliwa (olej, gaz, węgiel) wprowadzanego równocześnie przez lancę. Duża szybkość wprowadzanego dmuchu sprawia, że lanca jest intensywnie schładzana, co powoduje powstawanie warstewki skrzepłego żużla na jej powierzchni zewnętrznej. Warstewka ta chroni lancę przed korozją. Spalane paliwo dostarcza niezbędnego ciepła do prowadzenia procesu, a stosunek tlen–olej określa potencjał tlenu w spalinach. W konsekwencji reaktor może

pracować zarówno w atmosferze utleniającej, jak i redukcyjnej. Wsad, topniki i węgiel potrzebny do redukcji są podawane przez odpowiednie okna wsadowe umieszczone na sklepieniu reaktora. Zamiast węgla możliwe jest podawanie czynnika nasiarczającego, którym jest na przykład piryt. Rysunek 10.23 ilustruje schemat procesu do przerobu baterii Ni-Cd.



Rys. 10.23. Schemat instalacji pilotażowej do przerobu zużytych baterii Ni-Cd

W ramach przeprowadzonych prób przerobiono 4,5 Mg baterii niklowo-kadmowych o różnych składach chemicznych. Baterie były zeszrotowane, a ich uśredniony skład chemiczny podaje tabela 10.19.

Tabela 10.19

Skład chemiczny (% mas.) baterii Ni-Cd przeznaczonych do przerobu [17]

Składniki	Ni	Fe	Cd	Cu	S	K_2O	Co	SiO_2	CaO	Al_2O_3
Baterie nr 1	17,0	27,0	20	0,1	0,9	2,4	1,6	0,2	0,3	0,4
Baterie nr 2	17,0	33,2	14	0,1	0,2	2,3	0,5	0,2	0,1	0,1

Proces prowadzony był w temperaturze 1250 °C z dodatkiem pirytu i krzemionki. Nikiel i kobalt kumulowały się w kamieniu, natomiast kadm z uwagi na wysoką prężność przechodził do fazy gazowej i był wyłapywany w układzie odpylającym. Otrzymany żużel spełnia testy ługowalności i może być użyty do budowy dróg lub składowany.

Reakcje zachodzące w warstwie żużla są następujące:

$$Ni(OH)_2 = NiO_{żużel} + H_2O_{gaz} \quad (10.63)$$

$$9NiO_{żużel} + 7FeS = 3Ni_3S_2 + 7FeO_{żużel} + SO_{2(gaz)} \quad (10.64)$$

$$CoO_{żużel} + FeS = CoS_{kamień} + FeO_{żużel} \quad (10.65)$$

Z przerobionych 4,5 Mg baterii otrzymano 2 Mg kamienia, 3,2 Mg żużla oraz 0,8 Mg pyłów kadmowych. Na każdy kilogram przerobionych baterii zużyto 0,24–0,38 kg pirytu. Skład chemiczny otrzymanych produktów zawiera tabela 10.20.

Tabela 10.20

Średni skład (% mas.) kamienia, żużla i pyłów kadmowych [17]

Produkt	Ni	Fe	Cd	Cu	S	Co	SiO_2	CaO	C	Cl
Kamień	36,7	36,5	0,08	1,0	21,3	1,7	–	–	–	–
Żużel	0,53	35,8	0,02	0,04	1,3	0,14	36,3	4,7	–	–
Pyły kadmowe	0,05	0,4	62,7	0,04	3,8	0,00	0,4	0,6	15,4	1,67

Przetwarzanie zużytych baterii niesie ze sobą niebezpieczeństwo powstawania dioksyn i furanów, ponieważ w skład baterii wchodzą masy plastyczne i związki chloru. W związku z tym schładzanie gazów było bardzo szybkie 230–430 °C/s, co zapobiega tworzeniu się tych toksycznych związków. Stwierdzono, że obecność organicznych związków chloru jest poniżej granicy wykrywalności (<0,04 mg/m^3). Związki te są prekursorami dioksyn i furanów, stąd jest mało prawdopodobne, aby mogły się utworzyć w ilościach możliwych do wykrycia. Ponadto obecność nawet niewielkiej ilości siarki w gazach działa inhibitująco na proces tworzenia się dioksyn i furanów. Otrzymany żużel spełnia testy ługowalności i może być zużyty w budownictwie lub składowany.

10.2.5.1. Ekonomiczne uwarunkowania procesu

Przerób baterii może być działalnością opłacalną pod warunkiem, że skala przedsięwzięcia będzie odpowiednio duża. Niestety ilość dostępnych do przerobu zużytych baterii jest w najlepszym razie rzędu kilku tysięcy ton w skali roku i to w przypadku, gdy zbieranie zużytych baterii stanie się powszechnie praktykowanym nawykiem. Taka skala przedsięwzięcia nigdy nic zapewni pełnej opłacalności i stąd konieczne jest częściowe dofinansowanie przedsiębiorstwa przez producentów baterii. Innymi słowy cena baterii musi zawierać premię dla przedsiębiorstw zajmujących się recyklingiem tego produktu.

Innym wyjściem jest powiększenie skali procesu o przerób różnego rodzaju materiałów odpadowych, które zawierają metale szlachetne (np. złom elektroniczny), oraz innych rodzajów baterii (Ni-MH, baterie litowe).

10.3. Odzysk metali ziem rzadkich

Dynamiczny rozwój przemysłu elektronicznego sprawia, że rośnie ilość złomowanych urządzeń tego typu. Z uwagi na miniaturyzację sprzętu elektronicznego jego elementy mają bardzo skomplikowaną strukturę, co oznacza, że użyte do ich budowy metale i ich związki są w stanie rozproszonym. To będzie wymagać opracowania elastycznych technologii polegających na bardzo wysublimowanych procesach pozwalających na separację metali lub ich związków. Dobrym przykładem obrazującym tę tezę jest konieczność odzysku metali rzadkich, które oznaczamy symbolem „RE" (RE = Rare Earth). Metale ziem rzadkich wchodzą w skład stopów, z których produkowane są magnesy stałe ($Nd_2Fe_{14}B$, Sm_2Co_5, Sm_2Co_{17}). Magnesy te służą do produkcji twardych dysków do komputerów i dekoderów telewizji satelitarnej, przenośnych odtwarzaczy muzyki o bardzo małych wymiarach, silniczków do wytwarzania wibracji w telefonach komórkowych oraz baterii typu Ni-MH nowej generacji. Dla przykładu, produkcja magnesów neodymowych jest bardzo kosztowna między innymi z uwagi na wysoką cenę metali ziem rzadkich. Ponadto metale ziem rzadkich (rodzina lantanowców) nie różnią się w istotnym stopniu właściwościami chemicznymi, co stwarza duże trudności podczas ich rozdziału. Tak się składa, że zasoby rud zawierających metale ziem rzadkich znajdują się w Chinach (90%), natomiast ich zużycie skupia się w całości w krajach wysoko rozwiniętych. Stąd bierze się konieczność recyklingu tych metali. Jak dotąd metale te nie są odzyskiwane w skali przemysłowej, natomiast prowadzi się badania nad optymalną technologią ich odzysku. Skala problemu nie jest duża i dotyczy około 10 000–15 000 Mg złomu w skali roku, przy czym przypuszcza się, że ilość ta będzie w przyszłości znacznie większa.

10.3.1. Odzysk neodymu ze złomu magnesów typu $Fe_{14}Nd_2B$ metodą chlorowania

Większość złomu stałych magnesów neodymowych powstaje podczas ich produkcji z odpowiednich proszków (około 50%).

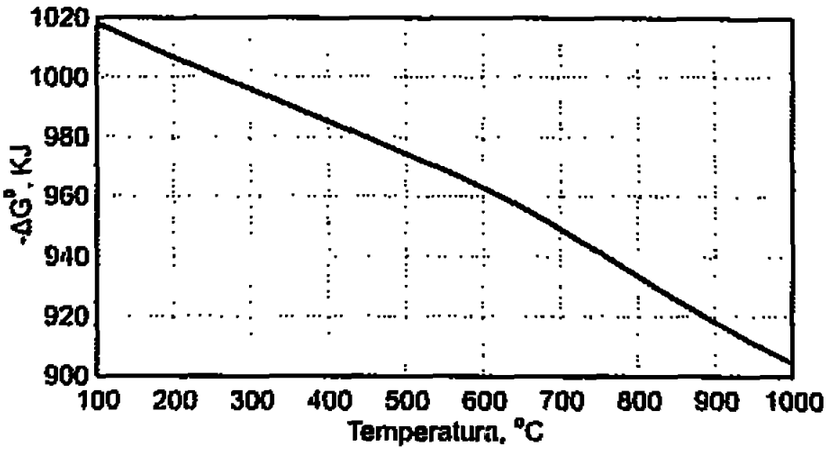
Wykorzystując bardzo duże powinowactwo metali ziem rzadkich do chloru, złomy możemy chlorować, przy czym czynnikiem chlorującym jest chlorek żelaza(II):

$$2Nd + 3FeCl_2 = 3Fe + 2NdCl_3 \qquad (10.66)$$

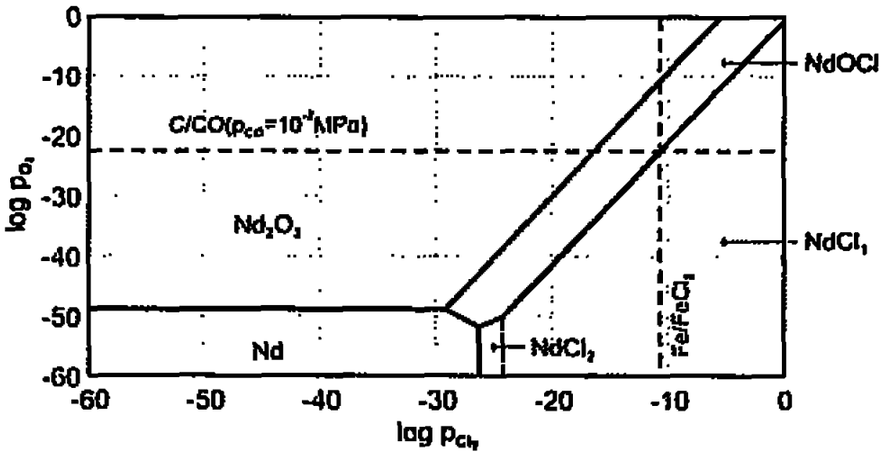
Zmiana standardowej energii swobodnej tej reakcji jest tak duża (rys. 10.24), że praktycznie cały neodym zawarty w stopie przechodzi w $NdCl_3$. W przypadku gdy złom jest utleniony, to proces chlorowania musimy przeprowadzić w obecności węgla:

$$1/2Nd_2O_3 + 3/2FeCl_2 + 3/2C = NdCl_3 + Fe + 3/2CO \qquad (10.67)$$

Rysunek 10.25 przedstawia zakresy stabilności w układzie Nd-O-Cl w temperaturze 800 °C.



Rys. 10.24. Zależność zmiany standardowej energii swobodnej tworzenia się $NdCl_3$ od temperatury (reakcja (10.66)) [5]



Rys. 10.25. Zakresy stabilności w układzie Nd-O-Cl w temperaturze 800 °C [18]

W przypadku ciśnienia chloru określonego przez równowagę w układzie Fe/$FeCl_2$ oraz ciśnienia tlenu wyznaczonego przez równowagę układu C/CO (P_{CO} = 0,01 MPa) stabilnym związkiem jest $NdCl_3$. Innymi słowy nawet w przypadku złomów utlenionych praktycznie cały neodym zostanie przekształcony w chlorek neodymu(III). Utworzony w wyniku procesu chlorowania roztwór $FeCl_2$-$NdCl_3$ można łatwo rozdzielić za pomocą procesu destylacji. Ciśnienie parcjalne $FeCl_2$ jest trzy rzędy wielkości wyższe aniżeli ciśnienie chlorku neodymu(III). Przeprowadzona destylacja roztworu $FeCl_2$-$NdCl_3$ [18] w temperaturze 1000 °C potwierdziła możliwość separacji $NdCl_3$ od $FeCl_2$, co ilustruje tabela 10.21.

Tabela 10.21

Stężenie Nd i Fe we frakcjach kondensatu osadzonych w kondensatorach o różnych temperaturach podczas destylacji $FeCl_2$-$NdCl_3$ [18]

	% Fe	% Nd	% Dy	% B	% (Nd + Dy)	Masa, g
Osad osadzony w kondensatorze o temperaturze 580–850 °C	0,8	82,4	16,8	–	99,2	1,86
Osad osadzony w kondensatorze o temperaturze 140–580 °C	98,7	0,7	0,3	0,2	1,0	11,51

Uzyskany stopień odzysku neodymu (Nd) jest bardzo wysoki, u nieco niższy w przypadku dysprozu (Dy), co ilustruje tabela 10.22.

Tabela 10.22

Skład złomu wyjściowego oraz odpadu pozostałego po procesie [18]

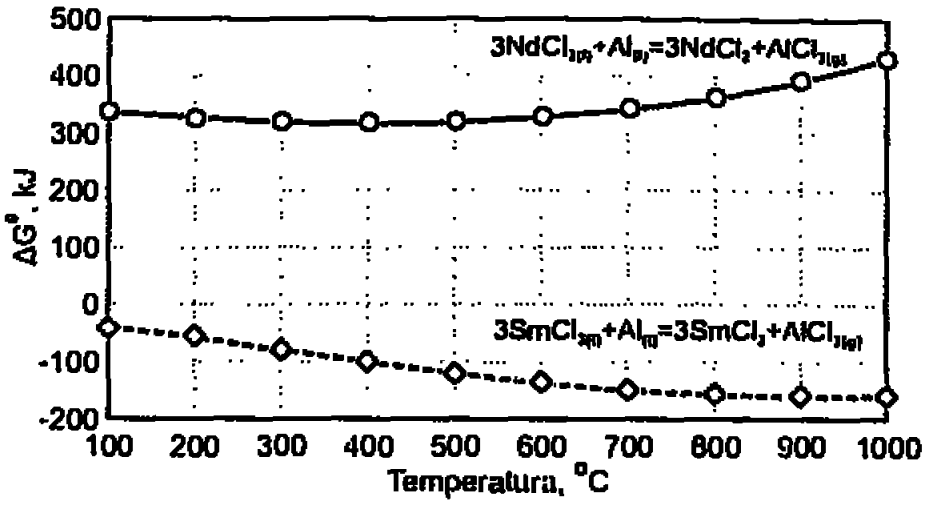
	% Fe	% Nd	% Dy	% B
Złom wyjściowy	61,16	24,12	4,47	1,0
Odpad po procesie	79,43	0,66	0,18	0,57

10.3.2. Metoda rozdziału metali ziem rzadkich

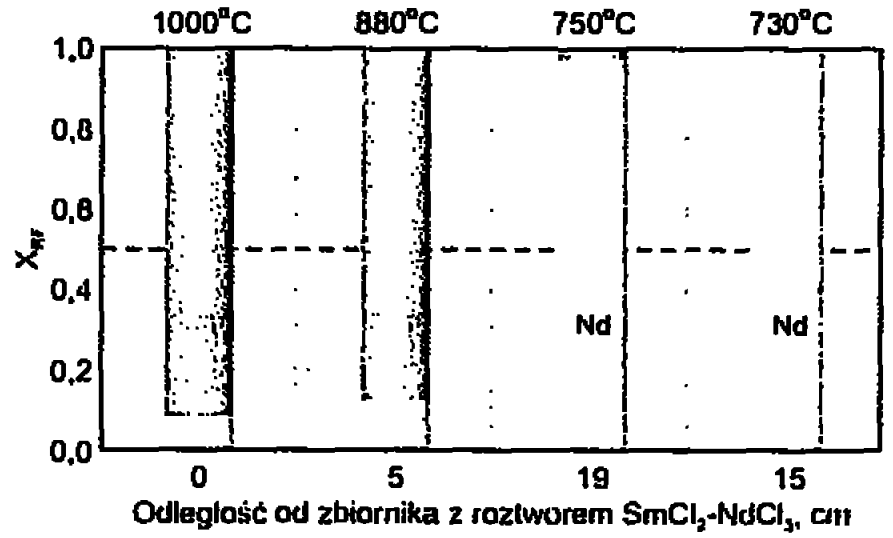
Jak już wspomniano zasadniczą trudnością w odzysku metali ziem rzadkich jest ich separacja z uwagi na bardzo podobne właściwości chemiczne. Stąd klasyczne metody rozdziału nic dają zadowalających wyników. Nowa metoda separacji tych metali polega na połączeniu redukcji z odparowaniem związków metali ziem rzadkich. Metale ziem rzadkich (RE = Rare Earth) w połączeniu z chlorem występują na trzecim stopniu utlenienia $RECl_3$. Natomiast w pewnych warunkach mogą wystąpić na drugim stopniu utlenienia ($RECi_2$). Związki typu $RECl_2$ (RE = Nd, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb) są stabilne i charakteryzują się znacznie niższą prężnością (o 1–2 rzędy wielkości) aniżeli odpowiednie chlorki typu $RECl_3$. Stąd aby doprowadzić do rozdziału metali ziem rzadkich, należy jeden z chlorków $RECl_3$ przeprowadzić do $RECl_2$ i przeprowadzić odparowanie innego $RECl_3$ w podwyższonej temperaturze i obniżonym ciśnieniu. Przykładowo, dla roztworu $SmCi_3$ – $NdCl_3$ takim reduktorem może być glin (aluminium). Rysunek 10.26 ilustruje zmianę standardowej energii swobodnej dla reakcji redukcji trójchlorków neodymu (Nd) i samaru (Sm) za pomocą glinu do $NdCl_2$ i $SmCl_2$.

Rysunek 10.26 pokazuje, że redukcji może ulec $SmCl_3$, natomiast $NdCl_3$ pozostanie nienaruszony. Niestety baza danych programu HSC for Windows [5] nie zawiera danych termodynamicznych dla $NdCl_2$ i $SmCl_2$ w stanie ciekłym i stąd wykresy na rysunku 10.26 mogą nieco odbiegać od rzeczywistych przebiegów. Pod wpływem wysokiej temperatury i niskiego ciśnienia utworzony $NdCl_3$ zostanie odparowany. Odparowany $NdCl_3$ osadza się w kondensatorze o niższej temperaturze aniżeli roztwór $NdCl_3$-$SmCl_2$.

Przeprowadzone badania [18] pokazały, że redukcja $SmCl_3$ do $SmCl_2$ może być skutecznie przeprowadzona w temperaturach 700–800 °C. Natomiast proces odpędzenia z roztworu $NdCl_3$ zachodzi w temperaturze 1000 °C, a jego kondensacja w temperaturach 730–750 °C. Odpędzony $NdCl_3$ jest wysokiej czystości. Rysunek 10.27 poglądowo obrazuje wyniki destylacji roztworu $SmCl_2$-$NdCl_3$ pod obniżonym ciśnieniem.



Rys. 10.26. Zmiana standardowej energii swobodnej redukcji trójchlorków neodymu i samaru do $NdCl_2$ i $SmCl_2$ za pomocą glinu [5]



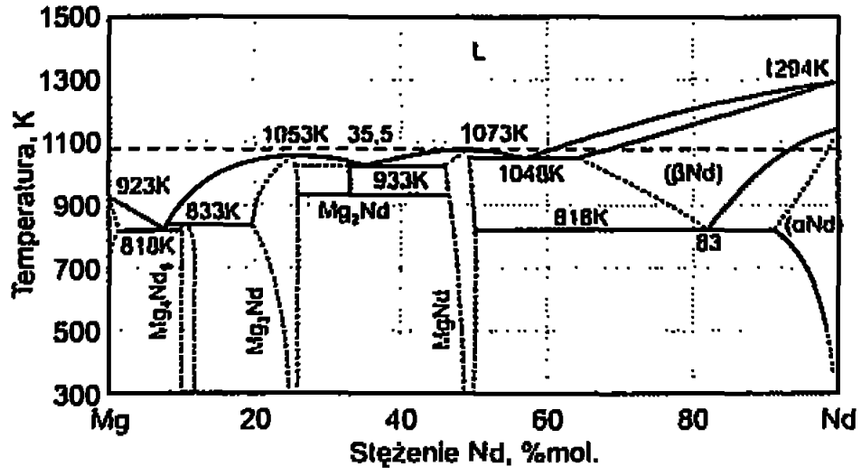
Rys. 10.27. Rozkład $SmCl_2$ i $NdCl_3$ w funkcji odległości (temperatury) od zbiornika z roztworem $SmCl_2$-$NdCl_3$ [18]. X_{RE} jest ułamkiem molowym neodymu lub samaru

10.3.3. Odzysk neodymu za pomocą ekstrakcji ciekłym magnezem

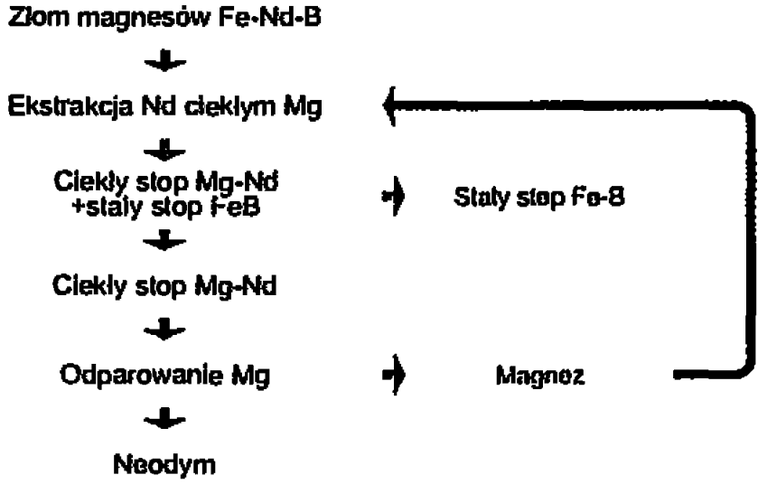
Neodym z magnezem tworzy szereg związków międzymetalicznych (rys. 10.28), co sprawia, że układ Nd-Mg wykazuje ujemne odstępstwo od prawa Raoulta. W konsekwencji rozpuszczalność neodymu w magnezie jest bardzo duża. Z uwagi na

relatywnie niską temperaturę topienia magnezu proces może być prowadzony już w temperaturze około 800 °C.

Proces składa się z trzech zasadniczych etapów (rys. 10.29).



Rys. 10.28. Układ równowag Mg-Nd [19]



Rys. 10.29. Schemat procesu odzysku Nd za pomocą ekstrakcji ciekłym magnezem [19]

W pierwszym etapie zachodzi ekstrakcja neodymu za pomocą ciekłego magnezu w temperaturze około 800 °C. Żelazo rozpuszcza się w magnezie w minimalnym stopniu.

W konsekwencji mamy roztwór Mg-Nd z niewielką ilością żelaza oraz stały roztwór żelaza z borem.

W drugim etapie następuje rozdział ciekłego roztworu Mg-Nd od stałego roztworu Fe-B w wyniku przepuszczenia mieszaniny przez filtr ceramiczny.

Trzeci etap to rozdział neodymu i magnezu w wyniku procesu destylacji pod obniżonym ciśnieniem, przy czym magnez jest zawracany do ekstrakcji złomu. Tabela 10.23 zawiera dane dotyczące procesu ekstrakcji złomu stałych magnesów za pomocą ciekłego magnezu.

Tabela 10.23

Parametry procesu ekstrakcji neodymu ze złomu przez magnez oraz uzyskane wyniki [19]

Temperatura, °C		Skład otrzymanego stopu Mg-Nd			Skład złomu po ekstrakcji		Stopień wyekstr. %
T_{stop}	$T_{złom}$	% Nd	% Fe	% B	% Nd	% B	
825	611	49,3	1,6	0,02	0,07	0,82	99,8
999	934	21,6	2,26	0,01	2,15	1,21	93,1
1000	927	33,8	0,70	0,03	1,57	1,20	95,0
967	845	27,8	0,78	0,05	0,43	0,91	98,6
994	923	27,0	0,37	0,01	2,46	1,18	92,1
900	822	49,9	0,45	<0,01	2,84	1,24	90,9
1000	920	63,1	0,90	0,01	1,86	1,25	94,0
901	830	54,2	0,41	0,01	4,83	1,15	84,5

Stopień ekstrakcji neodymu jest bardzo wysoki, ale proces jest długotrwały i wymaga dużego nakładu energii.

Z otrzymanego stopu Mg-Nd odpędzamy magnez, przy czym proces musi przebiegać pod obniżonym ciśnieniem, jeśli chcemy osiągnąć wysoką efektywność. Tabela 10.24 zawiera dane dotyczące warunków destylacji stopu Mg-Nd oraz uzyskane wyniki.

Tabela 10.24

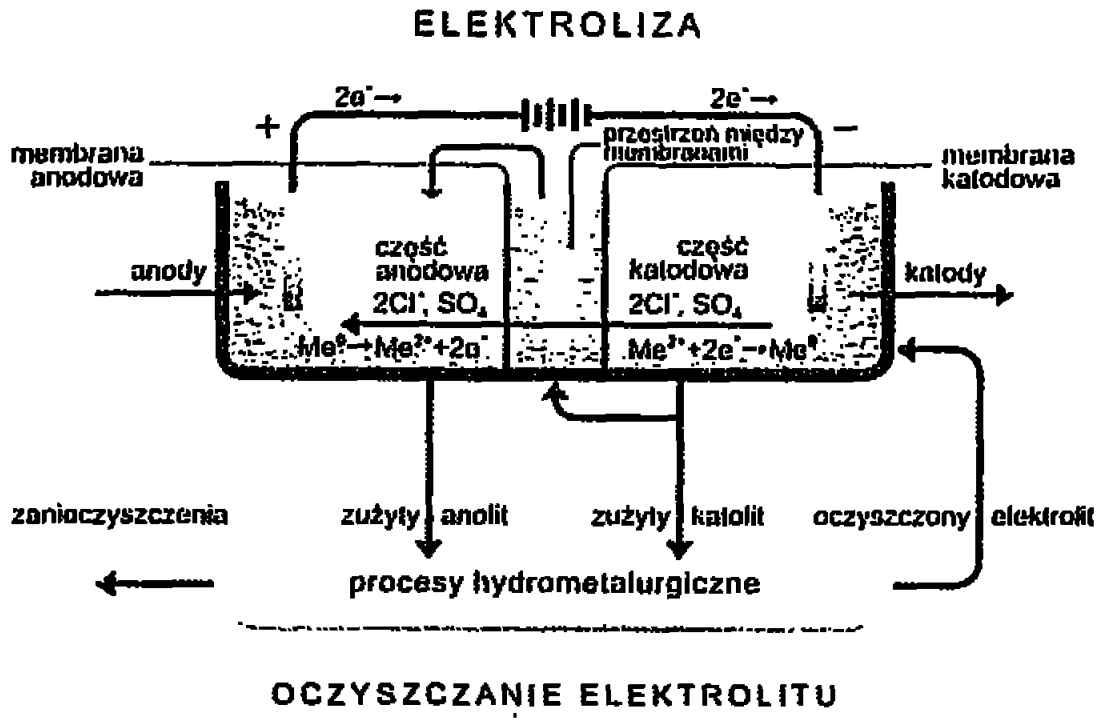
Skład neodymu otrzymanego w procesie destylacji stopu Mg-Nd pod obniżonym ciśnieniem [19]

Etap procesu	Skład chemiczny stopów przed procesem i po procesie destylacji, %				Parametry procesu destylacji
	Nd	Mg	Fe	B	
Stop wyjściowy	54,2	45,5	0,41	0,01	
Stopy po destylacji	97,7 96,2	<0,001 0,049	0,72 0,76	<0,002 0,011	850–1040 °C, 6 godzin 850–1040 °C, 2 godziny

Odparowany magnez jest również relatywnie czysty (>99%). Neodym i inne metale ziem rzadkich znajdują coraz szersze zastosowanie w technice i dlatego badania nad odzyskiem tych metali są prowadzone ze względu na narastającą ilość złomu, który trzeba będzie zacząć przerabiać.

10.4. Proces DMEC – metoda odzysku i rafinacji metali

The U.S. Bureau of Mines opracowało konstrukcję elektrolizera z podwójną membraną DMEC (Double Membrane Electrolytic Cell) do otrzymywania i rafinacji metali z ich złomów. Składa się ona z podwójnej membrany przepuszczalnej dla anionów, która oddziela część katodową od anodowej. Membrany te są nieprzepuszczalne dla kationów i w ten sposób jony niechcianych metali nie osadzają się na katodzie. Metoda ta została sprawdzona zarówno w skali półtechnicznej, jak i przemysłowej. Rysunek 10.30 pokazuje schemat wanny elektrolitycznej przedzielonej dwiema przegrodami przepuszczającymi aniony.



Rys. 10.30. Zasada działania elektrolizera z dwiema przegrodami przepuszczającymi aniony [20]

Zadaniem przestrzeni pomiędzy tymi przegrodami jest niedopuszczenie do przejścia niechcianych domieszek z przestrzeni anodowej do przestrzeni katodowej. Powstający anolit jest następnie oczyszczany na drodze hydrometalurgicznej, aby utworzyć katolit, z którego wydziela się metal. Zużyty elektrolit w sposób ciągły przepływa przez przestrzeń między membranami, przejmując z tej przestrzeni kationy i w ten sposób zapobiega zanieczyszczeniu katolitu. To co osadza się na katodzie zależy od czystości katolitu, a zastosowanie podwójnej przegrody pozwala na osiągnięcie bardzo dobrej czystości. Transport domieszek przez pojedynczą membranę jest funkcją gradientu stężenia. Teoretycznie transport przez przegrodę anodową nie powinien zachodzić, natomiast w praktyce niewielka ilość domieszek przechodzi prze nią. Te śladowe

wielkości zanieczyszczeń są z tej przestrzeni wymywane, np. przez przepływ zużytego elektrolitu, i do przestrzeni katodowej nic przechodzi z nich prawie nic. Dzieje się to na skutek tego, że gradient stężeń domieszek pomiędzy przestrzenią między membranami a obszarem katodowym jest minimalny. Aniony mogą przechodzić bez przeszkód z przestrzeni katodowej do przestrzeni anodowej po to, aby zapewnić równowagę elektryczną elektrolitu. Tablica 10.25 pokazuje wartości strumieni poszczególnych pierwiastków podczas oczyszczania złomu kobaltowego.

Tablica 10.25

Transport jonów i wody przez membrany [20]

	Ni	Cr	Fe	Cu	Mo	Cl	H_2O
Anolit, g/l	76	10,9	5,6	1,1	1,8	151	–
Roztwór płukający, g/l	4,8	0,33	0,33	0,017	<0,001	27,5	–
Katolit, g/l	0,02	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	34,6	–
Membrana anodowa							
Ilość, g	3,4	0,19	0,19	0,011	0,002	–102	–81
Strumień masy, g/m^2/dzień	555	31	31	1,8	0,31	–16650	–13390
Membrana katodowa							
Ilość, g	0,12	0,001	0,01	0,002	0,002	–108	–40
Strumień masy, g/m^2/dzień	19,6	0,15	1,4	0,29	0,29	–17630	–6561

Więcej niż 3 g niklu przeszło przez przegrodę anodową, zaś przez membranę katodową tylko 0,12 g niklu przedostało się do obszaru katodowego. Natomiast tylko śladowe ilości innych pierwiastków dostały się do przestrzeni katodowej. Bilans materiałowy wskazuje na to, że jony chloru i woda przechodzą przez membranę katodową, potem przez przestrzeń pomiędzy membranami, membranę do strony anody do anolitu. Nie obserwowano migracji kobaltu, który był przedmiotem oczyszczania. W trakcie badań wypróbowano szereg materiałów na membrany pod względem stabilności w środowisku o dużym stężeniu jonów. Najlepszymi membranami okazały się te, które wytwarzane są przez Ionics Incorporated of Watertown, MA, ponieważ pracowały przez okres 1200 h bez widocznych oznak zmiany ich charakterystyki.

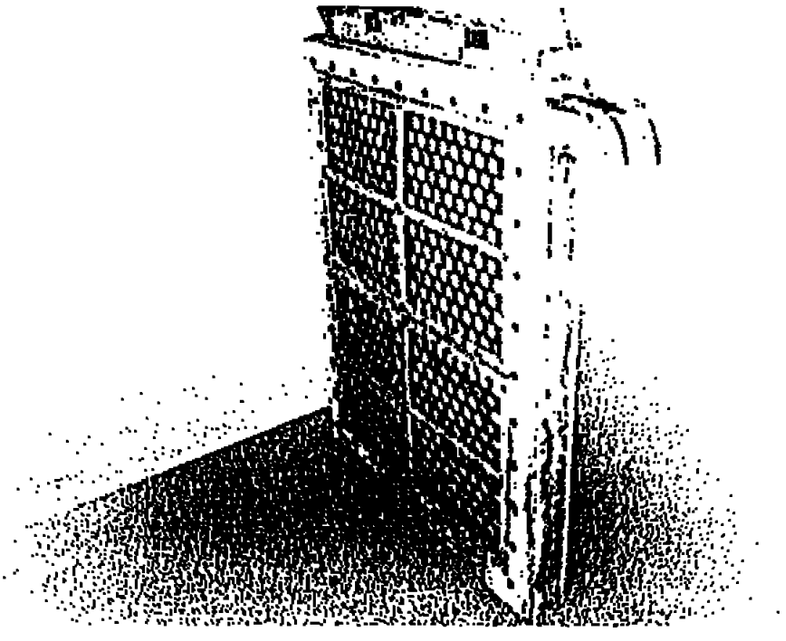
Technologia DMEC, analogicznie jak konwencjonalna elektrorafinacja, zużywa taką samą ilość energii elektrycznej do rozpuszczania anody i do wydzielania metalu na katodzie. Anody z metalu zanieczyszczonego mogą być odlewane lub mogą występować w formie kawałków umieszczonych w koszykach o specjalnej konstrukcji.

W każdym z tych przypadków czystość otrzymywanych metali jest znacznie wyższa aniżeli w przypadku elektrorafinacji konwencjonalnej.

10.4.1. Prototyp komercyjnego elektrolizera

Prototyp katody o wymiarach, które pasują do istniejących standardowych elektrolizerów pokazuje rysunek 10.31. Moduł katodowy został wykonany z włókna szklanego i miał następujące wymiary 94 × 125 × 10,2 cm. Moduł ten składa się z przestrzeni katodowej obłożonej z obu stron układem dwóch membran o efektywnej powierzchni 0,44 m^2. Katody wykonane z blachy nierdzewnej o powierzchni 1,8 m^2 są wkładane do przestrzeni katodowej za pomocą dźwigu. Anolit cyrkuluje wokół modułu katodowego, podczas gdy w elektrolizerze konwencjonalnym obmywa bezpośrednio anodę. Moduł katodowy wystaje nad powierzchnię anolitu, dzięki czemu można swobodnie obsługiwać wylot i wlot katolitu oraz wylot i wlot elektrolitu „płuczącego" z przestrzeni międzymembranowej.

Pierwsze próby przeprowadzono w elektrolizerze do elektrorafinacji miedzi, gdzie wydzielano kobalt z roztworu ługującego, którym był siarczanu kobaltu. W czasie prób wystąpiły trudności polegające na tym, że Co^{2+} utleniał się do Co^{3+} i w efekcie następowało wydzielanie się wodorotlenku kobaltu $Co(OH)_3$. Wydzielanie się wodorotlenku kobaltu zostało wyeliminowane w wyniku zastosowania bardziej kwaśnego anolitu.

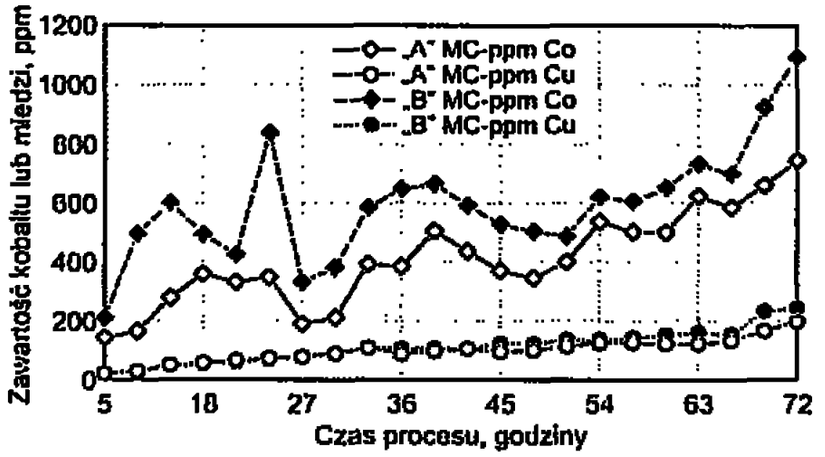


Rys. 10.31. Fotografia modułu katodowego [20]

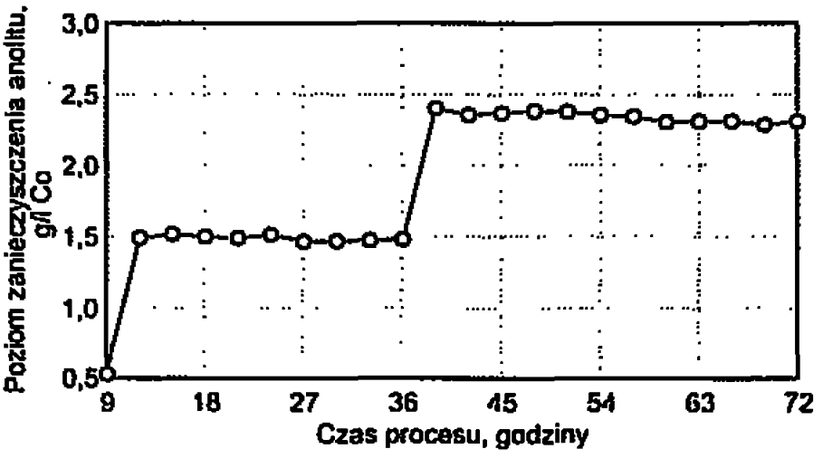
Do tak wysokiej kwasowości nie powinno się doprowadzać w konwencjonalnej wannie, ponieważ wpływa to negatywnie na ilość i jakość osadu katodowego. Podczas tego eksperymentu zużyty katolit był używany jako ciecz płucząca przestrzenie międzymembranowe, aby w końcu przejść do anolitu.

Druga próba została przeprowadzona w celu zademonstrowania różnorodnego zastosowania tej technologii do odzysku metali ze złomów. Na katodzie wydzielany był kobalt z roztworu siarczanu kobaltu, który był dostarczony przez przemysł. Reakcja anodowa polegała na rozpuszczaniu się miedzi w cyrkulującym anolicie po to, aby sy-

mulować rozpuszczanie się metalicznego złomu, co w efekcie dawało końcowe stężenie miedzi równe 88 g/l. Elektrolit płuczący był roztworem kwasu siarkowego, który zawierał 20 g/l H_2SO_4, Natomiast katolit zawierał 50 g/l $CoSO_4$. Stopień infiltracji kobaltu do przestrzeni anodowej i miedzi do przestrzeni katodowej wyznaczono przez analizę chemiczną cieczy z przestrzeni międzymembranowej. Rysunek 10.32 pokazuje otrzymane wyniki badań. Mała różnica stężeń Co w przestrzeni międzymembranowej i w przestrzeni anodowej ogranicza możliwości przechodzenia kobaltu do anolitu.



Rys. 10.32. Stężenia kobaltu i miedzi w roztworze przepływającym przez przestrzeń międzymembranową [20]



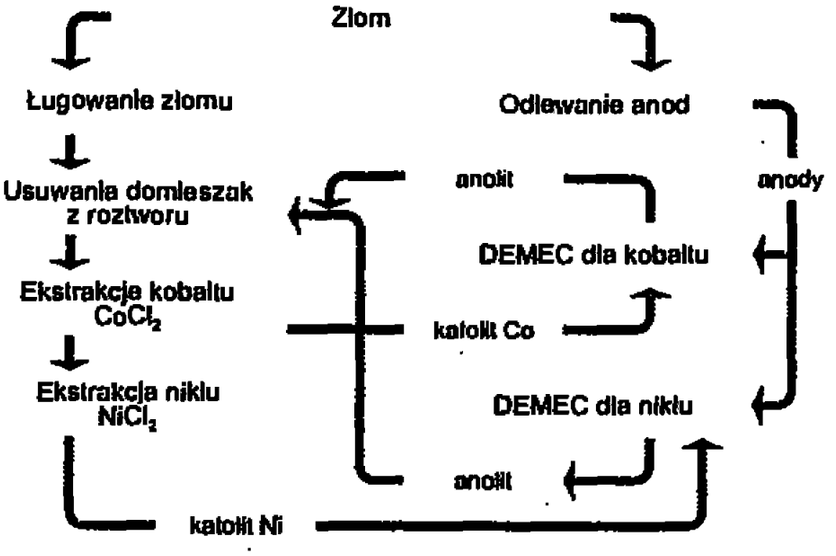
Rys. 10.33. Zmiana zawartości kobaltu w anolicie ($CuSO_4$) od czasu procesu [20]. Skokowa zmiana zawartości Co sugeruje, że zanieczyszczenie anolitu powstało w wyniku przedostania się katolitu do przestrzeni anodowej na skutek jego rozbryzgu

Rysunek 10.33 potwierdza tą tezę, co więcej nie obserwuje się wzrostu zawartości kobaltu z upływem czasu. Skokowa zmiana stężenia kobaltu została prawdopodobnie wywołana rozbryzgiem katolitu do anolitu.

Otrzymany kobalt był bardzo wysokiej czystości, chociaż jego struktura była dendrytyczna, co można przypisać zbyt wysokiej gęstości prądowej (460 A/m^2). Wydajność prądowa wynosiła 83,2%, a napięcie na wannie 5,5 V. Zużycie energii elektrycznej odniesione do jednego kilograma kobaltu wynosiło średnio 5,9 kWh.

10.4.2. Recykling nadstopów

Nadstopy są używane w różnych gałęziach przemysłu. Oblicza się, że rocznie w postaci wyrzucanych złomów tracimy bezpowrotnie 1600 ton kobaltu i dlatego przeprowadzono próby odzysku kobaltu z tych odpadów. Rysunek 10.34 ilustruje schemat procesu do odzysku kobaltu.



Rys. 10.34. Schemat procesu przerobu nadstopów [20]

Dwa rodzaje takich odpadów zostały przebadane, przy czym w pierwszym wypadku stopiono czyste metale, które tworzą nadstopy oparte na bazie niklu i kobaltu. Z tak sporządzonego stopu odlano anody o wymiarach 16 × 7 × 3 cm. Skład tych anod podaje tabela 10.26.

Otrzymane anody są rozpuszczane elektrochemicznie, a anolit poddano szeregu operacjom oczyszczającym i w efekcie otrzymano skoncentrowany katolit kobaltu oraz katolit niklu. Następnie z tych dwóch katolitów w osobnych urządzeniach wydzielono metaliczny nikiel oraz kobalt, przy czym w przypadku kobaltu zastosowano elektrolit chlorkowy i gęstość prądu 430 A/m^2. Konsumpcja energii wynosiła 4,4 kWh/kg kobaltu przy wydajności prądowej 94%. Wynik ten jest znacznie lepszy od tego, jaki osiąga się podczas tradycyjnego procesu otrzymywania kobaltu. Tabela 10.27 podaje stężenie niektórych pierwiastków w osadzie kobaltu otrzymywanym na katodzie w porównaniu ze składem kobaltu będącego zapasami strategicznymi USA.

Tabela 10.26

Skład (% mas.) anod [20]

Składnik	Anoda nr 1	Anoda nr 2
Al	0,96	1,39
C	1,59	0,06
Co	10,73	19,80
Cr	14,32	19,70
Cu	1,11	0,04
Fe	5,07	0,36
Mn	0,02	0,42
Mo	4,48	5,82
Nb	1,04	–
Ni	54,90	49,96
Ta	1,40	–
Ti	1,12	2,23
W	2,12	–

Tabela 10.27

Skład chemiczny kobaltu katodowego [20]

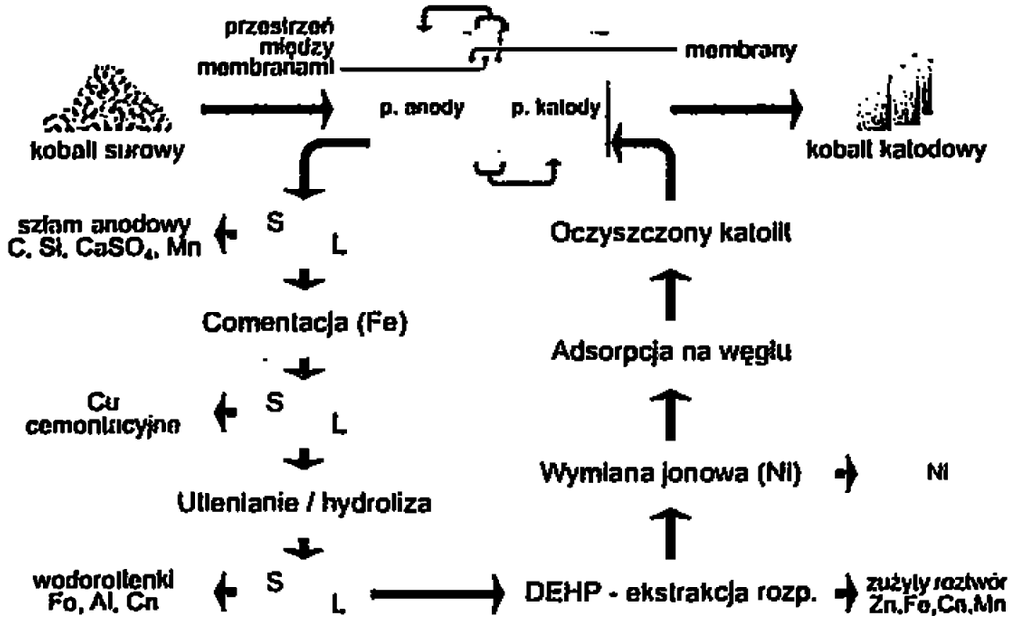
Nr próby	% Co	% Ni	% Fe	% Mn	% Cu
1	99,89	0,45	0,25	<0,0005	<0,001
2	99,91	0,039	0,004	<0,0005	0,001
3	99,90	0,044	0,004	<0,0005	<0,001
4	99,90	0,043	0,014	<0,0005	<0,001
5	99,91	0,040	0,004	<0,0005	<0,001
6	99,89	0,051	0,008	<0,0005	<0,001
Norma	**>99,85**	**0,065**	**0,010**	**0,001**	**0,0044**
Zupusy strategiczne	**97,35**	**0,450**	**0,150**	**0,110**	**0,036**

W przypadku niklu przeprowadzono podobne próby, przy czym elektrolitem był chlorek niklu, a gęstości prądu wynosiły 107,5 A/m^2 i 215,0 A/m^2. W tych warunkach uzyskano 98,3% i 97,1% wydajności prądowej, przy czym konsumpcja energii wynosiła odpowiednio 1,5 kWh/kg Co i 2,6 kWh/kg Ni. Analiza otrzymanego niklu katodowego

pokazuje, że spełnia on wszystkie wymagania normy amerykańskiej z wyjątkiem zawartości tlenu i wodoru. Analiza ekonomiczna procesów odzysku obu metali wypada pozytywnie, zwłaszcza w przypadku odzysku kobaltu, przy wyjątkowo wysokiej cenie tego metalu.

10.4.3. Rafinacja kobaltu

Strategiczne rezerwy USA wynoszą około 19 000 ton kobaltu. Metal ten jest składowany w postaci krótkich prętów o wymiarach $\phi = 1{,}3$ cm i długość 2,5 cm, przy czym skład chemiczny kobaltu nie spełnia wymagań normy, co można zauważyć, analizując tabelę 10.27. Rysunek 10.35 pokazuje schemat procesu z zastosowaniem wanny elektrolitycznej do oczyszczania kobaltu.



Rys. 10.35. Schemat procesu rafinacji kobaltu [20]

W efekcie anodowego rozpuszczania tego kobaltu otrzymujemy anolit o następującym składzie 60–70 g/l Co; < 0,03 mg/l Fe i Cu; 0,15 mg/l Zn; 0,23 g/l Ni i 120 g/l Cl^-. Elektrolizer był zasilany prądem o napięciu 3,8–5,3 V, a gęstość prądu wynosiła 350–450 A/m^2.

Uzyskano 97-procentową wydajność prądową, a zużycie energii wynosiło 4,0–5,1 kWh/1 kg kobaltu. Próby nr 3 i nr 4 w tabeli 3 podają czystość otrzymanego kobaltu katodowego. Uzyskane wyniki wskazują na dużą powtarzalność procesu, katody były proste i zwarte z wyjątkiem krawędzi, gdzie zaobserwowano pewien nadmierny przyrost metalu. Wyniki te uzyskano bez stosowania czynników wyrównujących powierzchnię.

10.5. Recykling rtęci

Bethlehem Apparatus Company jest znanym światowym dostawcą bardzo czystej rtęci, która jest czterokrotnie destylowana. We wczesnych latach 70. firma ta opracowała proces retortowy do odzysku rtęci z odpadów przemysłowych. Proces ten był od tego czasu udoskonalany i obecnie można odzyskać za pomocą tej metody rtęć z wielu materiałów odpadowych.

10.5.1. Materiały zawierające rtęć

Idealny materiał do odzysku rtęci w próżniowej retorcie powinien zawierać metal lub szkło. Do takich materiałów należą zbite termometry, manometry, przełączniki, styczniki, regulatory gazu, lampy łukowe, czujniki ciśnienia, baterie rtęciowe, części metalowe i szklana aparatura zanieczyszczona rtęcią. Materiały te zawierają znaczne ilości rtęci, natomiast spotykamy się z materiałami zawierającymi mniejsze ilości rtęci, a są nimi: lampy fluoroscencyjne, baterie alkaliczno-cynkowe, amalgamaty cynkowe i dentystyczne.

Innymi materiałami nadającymi się do procesu retortowego są plastyk, ziemia, drewno, aktywny węgiel, filtry, materiały do czyszczenia, proszek fosforu z lamp fluoroscencyjnych; muszą one być odpowiednio przygotowane do procesu.

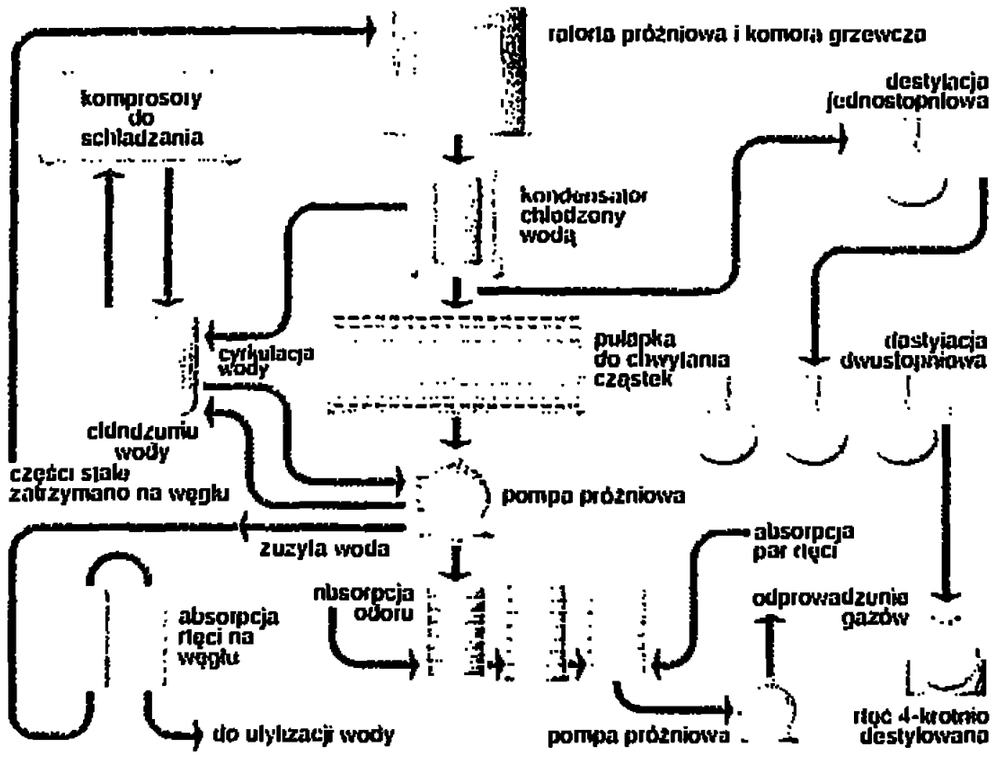
10.5.2. Przygotowanie materiału do odzysku rtęci

Materiał do przeróbki otrzymuje się w pojemnikach cylindrycznych o pojemności 250 litrów wykonanych ze stali lub innego materiału. Po usunięciu materiału z pojemnika podlega on ręcznemu sortowaniu, którego celem jest ujednorodnienie wsadu. Konstrukcja retorty pozwala na zadawanie odpowiedniej temperatury dostosowanej do materiału wsadu. W przypadku lamp fluoroscencyjnych po oddzieleniu materiału obcego są one kruszone w specjalnym urządzeniu. Także lampy łukowe i przełączniki muszą być pokruszone, aby rtęć mogła odparować. Baterie muszą być także rozdrobnione, gdyż inaczej mogłaby nastąpić eksplozja parującego elektrolitu w zamkniętej obudowie baterii. Takie materiały jak pył fosforu czy gleba posiadają strukturę grudkową i charakteryzują się złym przewodnictwem ciepła, dlatego są one umieszczane na tacach, aby duża była powierzchnia ekspozycji a mała głębokość warstwy, co ułatwia wnikanie ciepła do materiału.

10.5.3. Wyposażenie retorty

Proces próżniowego odpędzania rtęci z materiałów odpadowych ilustruje rysunek 10.36.

Proces ten wykorzystuje właściwości fizyczne rtęci, która jest ciekła w temperaturze pokojowej, a wrze w temperaturze 357 °C.



Rys. 10.36. Schemat procesu retortowego do odzysku rtęci [21]

Retorta jest zbudowana ze stali nierdzewnej i posiada izolację cieplną. Kształt retorty przypomina dzwon, na którym umieszczone są elementy grzewcze. Część górna retorty jest podnoszona celem umożliwienia załadunku wsadu, który w pojemniku cylindrycznym jest umieszczany na podstawce wewnątrz komory. Po załadunku kopuła retorty jest opuszczana, a dzięki uszczelkom układ jest uszczelniany. Próżnia odpowiadająca około 60 cm Hg jest wytwarzana wewnątrz kolumny przez pompę próżniową, która jest oddzielona od retorty przez kondensator rtęci, pułapkę wodną i filtry. Elementy grzewcze promieniują ciepło na zbiornik z materiałem odpadowym, tak aby temperatura wsadu wynosiła około 700 °C. W kondensatorze pary rtęci są skraplane, przy czym otrzymana rtęć jest kierowana do procesu poczwórnej destylacji. Oczyszczona rtęć jest pakowana i wysyłana do odbiorców, którzy wytwarzają lampy łukowe, amalgamaty dentystyczne i różne elektroniczne przełączniki. Woda z pułapki wodnej jest filtrowana celem oddzielenia resztek rtęci, a następnie kierowana do instalacji uzdatniającej. Retorta jest ogrzewana z określoną szybkością oraz przez pewien czas, który jest dobierany do danego wsadu. Obecnie retorta posiada 16 różnych programów grzewczych, a przekroczenie któregoś z zadanych parametrów powoduje automatyczne zatrzymanie procesu.

Trzeba pamiętać, że w stosunkowo wysokiej próżni ciepło jest przekazywane do wsadu przez promieniowanie, a następnie przewodzone przez materiał wsadowy. W związku z tym proces nagrzewania wymaga dłuższego czasu, zwłaszcza w przypadku takich materiałów jak gleba czy węgiel aktywowany. Technologia ta pozwala na odpędzenie

rtęci z takich materiałów palnych jak plastyk i drewno bez potrzeby ich spalania. Próżnia utrzymywana przez cały czas procesu pozwala na odpędzenie całej rtęci ze wsadu.

W ciągu ostatnich lat dokonano kilku modyfikacji tego procesu, a do najważniejszych należy dodanie wymiennika ciepła wewnątrz retorty. Podczas etapu schładzania wsadu wewnątrz retorty pompuje się sprężone powietrze do wymiennika ciepła i w ten sposób przyspiesza wychłodzenie wsadu. Wychładzanie wsadu następuje bardzo szybko do temperatury 300 °C, natomiast w miarę zbliżania się do temperatury otoczenia proces staje się bardzo wolny. Dodanie wymiennika ciepła skraca ten czas i w ten sposób zwiększa się produktywność urządzenia o około 30%. Powietrze z retorty jest kierowane do pochłaniaczy wypełnionych węglem aktywowanym w celu pochłonięcia resztek par rtęci i odoru. Bardzo mały przepływ gazu pozwala na przepuszczenie ich przez kolumny wypełnione węglem aktywnym, dzięki czemu powietrze wypuszczane do atmosfery charakteryzuje się bardzo niskim stężeniem rtęci poniżej dopuszczalnych norm. Wszystkie odpady powstałe podczas procesu oraz materiały z filtrów są gromadzone, a następnie poddawane oczyszczaniu w retorcie.

10.5.4. Odpady powstające podczas procesu

Po wyładowaniu materiału z retorty jest on już praktycznie pozbawiony rtęci. Analiza chemiczna wykazuje, że jest on bezpieczny ze względu na zawartość rtęci, której poziom kształtuje się poniżej normy TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Pocedure) dotyczącej rtęci. Ogólna zawartość rtęci w materiale odpadowym jest rutynowo sprawdzana w celu określenia efektywności procesu. Tabela 10.28 zawiera informacje o ilości rtęci w poszczególnych materiałach odpadowych. W zależności od tego, czy pozostały materiał zawiera substancje szkodliwe, czy nie, może on być kierowany do dalszego przerobu lub składowany na wysypisku. W chwili obecnej oddziela się z tych odpadów takie materiały jak aluminium, stal, cynk i miedź, które stanowią około 50% masy ogólnej przerabianego materiału.

Tabela 10.28

Zawartość rtęci w materiałach po przerobie w retorcie [21]

Materiał	Ilość rtęci, mg/kg
Lampy fluoroscencyjne	<0,02
Przełączniki rtęciowe	2,4
Termometry	0,1
Stal	0,7
Węgiel aktywowany	4,69
Drewno	2,71
Proszek fosforu	2,89
Lampy łukowe, szkło kwarcowe	2,25

Zasadniczą wadą tego procesu jest to, że cały wsad jest ogrzewany i chłodzony razem z retortą, co wydłuża proces do 18–42 godzin. Proces ten na pewno jest odpowiedni w przypadku przerobu materiałów szklanych i metalowych zawierających znaczne ilości rtęci, natomiast staje się bardzo drogi jeżeli chodzi o materiały o małej gęstości i małej zawartości rtęci i odnośnie do tego rodzaju wsadu opracowywane jest innego typu urządzenie. Będzie ono posiadało cały układ śluz, które pozwolą na przemieszczanie i usuwanie materiału z retorty bez jej wychłodzenia.

10.5.5. Odzysk rtęci za pomocą pieca z warstwą fluidalną

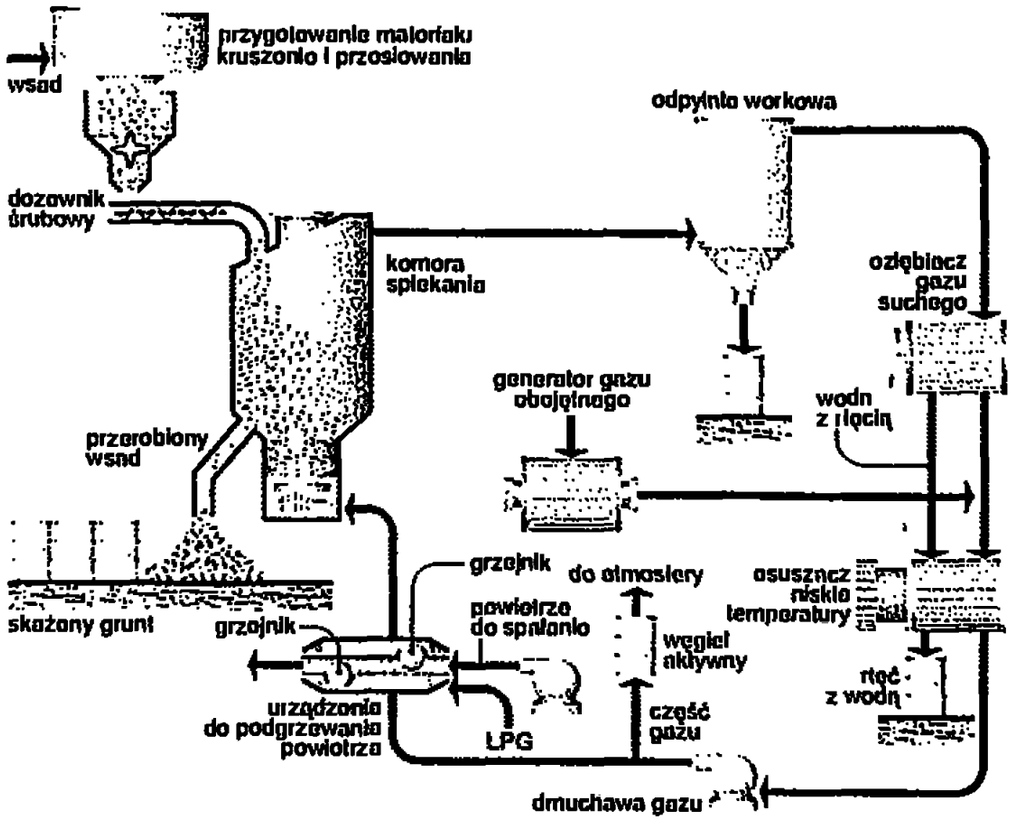
Ostre restrykcyjne przepisy o ochronie środowiska nakładają obowiązek oczyszczania dawnych wysypisk odpadów, które zawierały znaczne ilości rtęci. Istnieje wobec tego potrzeba odzysku rtęci z gleby zanieczyszczonej tym metalem i problem został z powodzeniem rozwiązany przez amerykańską firmę Philip Environmental Service Inc. (Columbia, Illinois). Opracowana technologia pozwala na umieszczenie całości urządzeń na pojazdach tak, że można je przemieszczać. Tego typu zestaw może oczyścić 5 Mg gleby w ciągu godziny.

U.S. Environmental Protection Agency wprowadziła w roku 1993 nowe przepisy, które nie pozwalają na składowanie odpadów zawierających rtęć, w przypadku których test TCLP wykaże stężenie Hg w roztworze po ługowaniu odpadów powyżej 0,2 mg/l. Jeśli gleba na składowisku wykaże większą zawartość rtęci, to taka ziemia musi być oczyszczona, przy czym jeśli całkowita zawartość rtęci w glebie przekroczy 260 mg na 1 kg, to należy taką ziemię przerobić w retorcie.

10.5.6. Opis technologii

Desorpcja cieplna rtęci z zanieczyszczonej gleby wykorzystuje ciepło do usuwania rtęci z gleby. Proces powinien zapewniać minimum 90-procentowe usunięcie rtęci z gleby i powinien odbywać się w atmosferze obojętnej, aby nie powstawały produkty niepełnego spalania. Urządzenia, które nie spełniają tych warunków, nazywamy spopielaczami. Praca urządzenia polega na tym, że gleba jest umieszczana w komorze spiekalniczej, gdzie następuje jej ogrzanie. W ciągu godziny następuje desorpcja rtęci, a następnie wydalenie przerobionej ziemi na zewnątrz. Gazy procesowe w sposób ciągły opuszczają komorę i są odpylane. Odpylone gazy są schładzane celem wykroplenia rtęci i wilgoci. Z otrzymanego kondensatu usuwa się resztki rtęci. Uzyskana rtęć jest sprzedawana do rafinerii, natomiast woda jest używana do schładzania przerobionej ziemi. Całość urządzenia jest zamontowana na sześciu przyczepach. Rysunek 10.37 pokazuje schemat takiego procesu, który składa się z następujących etapów:

- formowanie wsadu,
- desorpcja rtęci,
- filtrowanie gazów,
- schładzanie gazów,
- uzdatnianie wody.



Rys. 10.37. Schemat urządzenia do odzysku rtęci ze skażonej gleby [22]

10.5.7. Formowanie wsadu

Wsad, który ma być przerabiany, musi posiadać odpowiednie rozmiary ze względu na właściwości warstwy fluidalnej. Duże wymiary ziaren ziemi wymagałyby znacznych szybkości przepływu powietrza, aby cząstki mogły być uniesione, czyli utworzyć warstwę fluidalną. Najlepsze wyniki otrzymuje się wówczas, gdy przerabiany materiał jest w miarę jednorodny. Formowanie wsadu polega na ujednorodnieniu skażonej ziemi ze względu na rozmiary jej cząstek. Aby tego dokonać, zestaw posiada rozdrabniacz, wibrujące sito oraz kruszarkę do skał. Urządzenia te pozwalają na obróbkę każdego rodzaju ziemi i otrzymanie ujednorodnionego wsadu. Optymalna wielkość cząstek wsadu wynosi około 6 mm.

10.5.8. Desorpcja rtęci

Desorpcja rtęci z ziemi zachodzi w zamkniętym pojemniku kalcynującym, w którym dokonuje się wygrzewanie wsadu. Pojemnik ten składa się z dwóch części: górna część jest częścią gazową, natomiast w części dolnej tworzy się warstwa fluidalna. Po uśrednieniu rozmiarów ziarna gleby przeznaczonej do oczyszczania jest ona ładowana do pojemnika kalcynującego przez część gazową. Utworzona warstwa fluidalna przypomina wrzącą masę cząstek stałych w gazie. Gaz używany do fluidyzacji gleby

ma temperaturę około 650 °C. Ze względu na turbulentny przepływ gazu ziarna ziemi ogrzewają się bardzo szybko do temperatury około 650 °C, przy czym pozostają w komorze kalcynacyjnej przez godzinę. Temperatura w warstwie fluidalnej jest utrzymywana za pomocą specjalnych radiatorów ogrzewanych pośrednio. Dodatkowo powietrze wprowadzane do warstwy fluidalnej jest podgrzane także do temperatury około 650 °C. Komora kalcynacji pracuje pod ciśnieniem nieco niższym od ciśnienia atmosferycznego, przy czym gaz zawiera poniżej 5% tlenu. Temperatura w warstwie fluidalnej i gazowej jest kontrolowana w sposób ciągły. Ponadto skład gazu jest w sposób ciągły monitorowany i stosownie do wyniku analizy jest albo dodawana pewna ilość gazu, albo wydalana z układu. Wentylator sprawia, że gaz krąży w układzie zamkniętym, przy czym jest tak ustawiony, aby w komorze kalcynacyjnej, odpylni workowej oraz układzie schładzania gazów było wytwarzane lekkie podciśnienie. Po drugiej stronie wentylatora sprężone gazy przechodzą przez podgrzewacz gazów, a część gazów po ich przepuszczeniu przez warstwę węgla aktywnego wydalana jest do atmosfery. Ziemia po oczyszczeniu opuszcza komorę kalcynacyjną przez dwa zawory, których konstrukcja uniemożliwia przedostanie się powietrza do wnętrza.

10.5.9. Odpylanie i schładzanie gazu procesowego

Gazy opuszczające część gazową komory kalcynacyjnej unoszą ze sobą bardzo drobne cząsteczki pyłów, które powinny być z gazu usunięte zanim nastąpi kondensacja rtęci. Z tego powodu odpylnia workowa pracuje w wysokiej temperaturze, aż do 700 °C. Pyły z tej odpylni są łączone z oczyszczoną ziemią i po schłodzeniu za pomocą wody są następnie zwałowywane. Układ schładzania gazu składa się z dwóch części. Pierwsza część jest odpowiedzialna za możliwie jak największe schłodzenie gazu (do 5 °C!), a druga za kondensację rtęci. Oprócz tego układ ten jest przystosowany do wyłapywania substancji, które przeszły przez odpylnię workową.

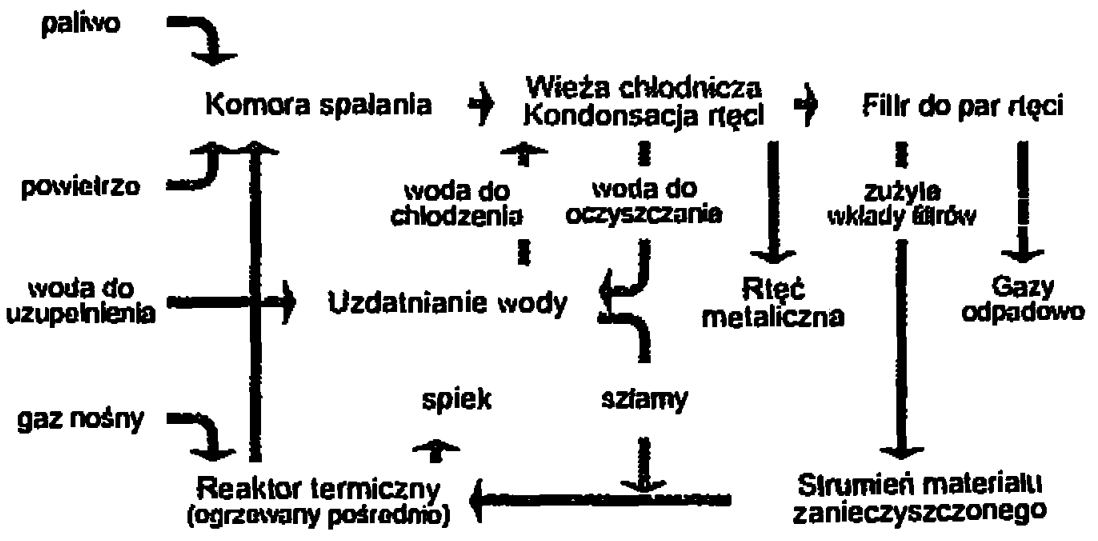
10.5.10. Oczyszczanie wody

Kondensat składa się głównie z wody, która może zawierać znaczne ilości rtęci (do 9000 mg/l). Oczyszczanie wody polega na wydzieleniu z niej wszystkich związków rtęci. Rtęć metaliczna jest sprzedawana do zakładu rafinującego ten metal, natomiast woda jest dodawana do przerobionej gleby w celu jej schłodzenia. Cała jednostka jest sterowana za pomocą komputera.

10.5.11. Zasady obróbki termicznej odpadów zawierających rtęć

Ogólne zasady przerobu odpadów zawierających rtęć pokazuje schemat na rysunku 10.38. Odpady zawierające rtęć są podawane do reaktora termicznego, którym może być spopielacz lub retorta w zależności od tego, czy gazem przechodzącym przez

reaktor jest powietrze, czy azot. Zadaniem reaktora termicznego jest usunięcie rtęci z obrabianego materiału przez jej odparowanie. Stopień odpędzenia rtęci musi być taki, aby materiał po opuszczeniu reaktora mógł przejść testy ługowalności TCLP (Toxicity Characteristic Leach Procedure). Test ten (TCLP) jest stosowany w większości krajów zachodnich i jego zadaniem jest udowodnienie, że przeznaczony do składowania materiał nie będzie źródłem zanieczyszczenia otoczenia przez żaden związek lub pierwiastek toksyczny znajdujący się w składowanym materiale. Użyty w procesie gaz (powietrze, azot) jest równocześnie nośnikiem par rtęci, przy czym ilość tego gazu musi być na akceptowalnym poziomie w stosunku do ilości par rtęci. Należy jednak pamiętać, że pojemność gazu nośnego do transportowanych par rtęci zależy od ich ciśnienia, a to między innymi jest funkcją temperatury. Gaz z reaktora przechodzi do komory spalania, gdzie utrzymuje się wysoką temperaturę, przy czym przejście między reaktorem termicznym a komorą spalania musi być takie, aby nie nastąpiło wychłodzenie gazów, które spowodowałoby kondensację par. Komora spalania może być zasilana gazem i powietrzem, jeśli wartość kaloryczna gazu z reaktora jest mała, lub tylko powietrzem, jeśli gaz z reaktora posiada wysoką wartość opałową. Temperatura komory spalania powinna być wysoka (około 1400 K), aby mogły zostać utlenione wszelkiego rodzaju organiczne substancje oraz siarka, która zazwyczaj jest także obecna w tego rodzaju wsadach. Po opuszczeniu komory spalania gaz jest kierowany do wieży chłodniczej, schładzanej wodą, gdzie następuje wykroplenie par rtęci. Aby uniknąć tworzenia się tlenków lub siarczków rtęci, stosuje się bardzo szybkie schładzanie tych gazów.



Rys. 10.38. Schemat procesu odzysku rtęci [23]

Pozostałe w gazach pary rtęci usuwa się przez przepuszczanie ich przez pochłaniacz wypełniony węglem aktywowanym. Proces generuje dwa strumienie materiałów odpadowych, które zawierają rtęć; są to szlamy z wieży chłodniczej oraz zużyte

wypełnienie filtrów. Oba te materiały są przerabiane razem z głównym strumieniem utylizowanego materiału. Natomiast proces dostarcza trzy strumienie materiałów:

- spiek o niskiej zawartości rtęci,
- gazy o bardzo niskiej zawartości rtęci, ale zawierające pewne ilości SO_2,
- rtęć, która po rafinacji jest powtórnie używana.

Literatura

[1] Wiewiorowski E.: *Recycling of metals from spent catalysts of the petroleum industry*, Proceedings of the "REWASS'99 – Global Symposium on Recycling Waste Treatment and Clean Technology", vol. II, held in San Sebastian, Spain, September 5–9, 1999, Ed. I. Gaballach, J. Hager, R. Solozabal, A publication of The Minerals, Metals & Materials Society, 1209–1223

[2] Kar B.B., Datta P., Misra V.N.: *Spent catalyst: secondary source for molybdenum recovery*, Hydrometallurgy, 72, 2004, 87–92

[3] Llanos Z.R., Deering W.G.: *Processes for the recovery of metals from spent hydroprocessing catalysts*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B.Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 425–447

[4] Gaballah I., Dojna M., Mugica J.C., Solozabal R.: *Low temperature selective chlorination of used catalysts for the recovery of transition and/Or refraktory metals*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 405–424

[5] Roine A.: *HSC Chemistry for Windows*, Chemical Reaction and Equilibrium Software with extensive Thermochemical Database, 1999

[6] Luo L., Miyazaki T., Shibayama A., Yen W., Fujita T.: *A novel process for recovery of tungsten and vanadium from a leach solution of tungsten alloy scrap*, Minerals Engineering, 16, 2003, 665–670

[7] Luo L., Kejun L., Shibayama A., Yen W., Fujita T., Shindo O., Katai A.: *Recovery of tungsten and vanadium from tungsten alloy scrap*, Hydrometallurgy 72, 2004 1–8

[8] Hanewald R.H., Onuska J.C., Jr, Schweers M.E.: *Recykling Nickiel, Chromium and Iron Catalysts Trough The High Temperature Metals Recovery Proceess*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 371–378

[9] Thapliyal P., Zhao Y.F., Irons G.A.: *Injection Technology to recover Nickel and Cobalt from Spent Catalysts*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 59–70

[10] Wolf S., Polak T.: *Odzysk metali ze złomu akumulatorów niklowo-kadmowych*, Rudy Metale, R 30, 1985, 222–224
[11] Sohn J.-S., Park K.-H., Jeon H.S.: *Recycling of Metals and Engineered Materials*, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 479–486
[12] Cavallini M., Lupi C., Pilone D., Milelia P.P., Pescetelli A., Cannavaic G.: *Labplatory and pilot plant processing of spent Ni-Cd batteries*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 471–478
[13] Yoshida T., Ono H., Shirai R.: *Recycling of Used Ni-MH Rechargeable Batteries*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 145–162
[14] Weber A., Antenen A.: *Batrec Technology A.G. Household-Battery Recycling Plant*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 957–972
[15] Lyman J.W., Palmer G.R.: *Hydrometallurgical Treatment of Nickel-Metal Hydride Buttery Electrodes*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 131–144
[16] Krebs A.: *Recycling of Household Batteries and Heavy Metal Containing Wastes*, Proceedings of the "REWASS'99 – Global Symposium on Recycling Waste Treatment and Clean Technology", vol. II, held in San Sebastian, Spain, September 5–9, 1999, Ed. I. Gaballach, J. Hager, R. Solozabal, A publication of The Minerals, Metals & Materials Society, 1109–1116
[17] Sofra J., Fogarty J.: *Recyclinf of mobile phone batteries using the Ausmelt catalytic waste converter*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 597– 612
[18] Ueda T., Hirasawa M.: *Rare earth separation and recycling process using rare earth chloride*, Yazawa International Symposium, Metallurgicai and Materials processing: Principles and Technologies, vol. Iii: *Aqueous and Electrochemical Processing*, Ed. F. Kongoli, K. Itagaki, C. Yamauchi and H.Y. Sohn, The Minerals, Metals & Materials Society, 2003, 373–385
[19] Okabe T.H., Takeda O., Fukuda K., Umetsu Y.: *Scrap combination for recycling of valuable metals: Direct extraction and recovery of neodymium metal from magnet scrap*, Yazawa International Symposium, Metallurgicai and Materials processing: Principles and Technologies, vol. III: *Aqueous and Electrochemical Processing*, Ed. F. Kongoli, K. Itagaki, C. Yamauchi and H.Y. Sohn, The Minerals, Metals & Materials Society, 2003, 1079–1091

[20] Atwood J.V., Welch G.D., Bennet P.G., Redden L.D.: *The Double Membrane Electrolytic Cell: A New Tool in Metal Recycling*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 87–101

[21] Boyle J.M.: *High vacuum Mercury Retort Recovery*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 987–992

Dodatkowa literatura związana z treścią rozdziału

Verhaege M., Wettinck E., Beghyn S., Bekaert F.: *Elimination of Cobalt and Manganese from a Spent Catalyst Effluent by Coupled Transport through Liquid Membranes*, Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. P.B. Queneau, R.D. Peterson, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, 379–391

Pietrelli L.: *Metal recycling from exhausted batteries*, Proceedings of the "REWASS'99 – Global Symposium on Recycling Waste Treatment and Clean Technology", vol. II, held in San Sebastian, Spain, September 5–9, 1999, Ed. I. Gaballach, J. Hager, R. Solozabal, A publication of The Minerals, Metals & Materials Society, 675–680

Hino M., Fukui T., Kikuchi H., Matsuda K., Itagaki K.: *Separation of nickel and cobalt from iron-base alloy by metal solvent*, Proceedings of the "REWASS'99 – Global Symposium on Recycling Waste Treatment and Clean Technology", vol. II, held in San Sebastian, Spain, September 5–9, 1999, Ed. I. Gaballach, J. Hager, R. Solozabal, A publication of The Minerals, Metals & Materials Society, 1225–1234

Brooks C.S.: *Recovery of non-ferrous metals from spent catalysts*, Recycling of Metals and Engineered Materials, Ed. D.L. Stewart, R. Stephens and J.C. Daley, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 741–758

Lupi C., Pilone D., Cannavale, Pescetelli G.: *Metal recovery from Ni-MH batteries*, EPD Congress 2000, Ed. P.R. Taylor, The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 257–270

Espinosa D.C.R., Touma M., Tenório A.S.: *Pretreatment for the recycling of spent Li ion batteries*, EPD Congress 2001, Ed. P.R. Taylor, The Minerals, Metals & Materials Society, 2001, 157–165

Corrêa de Olivera D., Tenório J.A.S.: *Recycling dry and alkaline batteries using mining operations*, EPD Congress 2001, Ed. P.R. Taylor, The Minerals, Metals & Materials Society, 2001, 149–156

Rabah M.A., Barakat M.A. and Mahrous Y.Sh.: *Recovering Metal Values Hydrometallurically from Spent Dry Battery Cells*, JOM, December 1999, 41–43

Corrêa de Olivera D., Espinosa D.C.R.: *Study of Hg removal and Zn recovery from spent dry batteries*, EPD Congress 2001, Ed. P.R. Taylor, The Minerals, Metals & Materials Society, 2001, 167–171

Sasaki M., Tanaka J., Gunjishima H., Onoue M.: *Recovery of cadmium metal from small size sealed Ni/Cd batteries*, First International on Processing Materials for Properties, Ed. H. Henein and T. Oki, The Minerals, Metals & Materials Society, 1993, 815–818

Espinosa D.C.R., Tenório J.A.S.: *The use of unit operations of Mining treatment as the first step of NiCd batteries recycling*, EPD Congress 2001, Ed. P.R. Taylor, The Minerals, Metals & Materials Society, 2001, 173–181

Ramachandran, P., Venkateswaran K.V., Visvanathan S.: *The Electrochemical Recovery of Nickel from Plating Residues*, JOM, June 1991, 34–36

Orhan G., Arslan C., Bombach H., Stelter M.: *Nickel recovery from the rinse waters of plating baths*, Hydrometallurgy, 65, 2002, 1–8

Kuzuya T., Naito T., Sano H., Fujisawa T.: *Hydrometallurgical process for recycle spent nickel-metal hydride secondary battery*, Yazawa International Symposium, Metallurgical and Materials processing: Principles and Technologies, vol. III: *Aqueous and Electrochemical Processing*, Ed. F. Kongoli, K. Itagaki, C. Yamauchi and H.Y. Sohn: The Minerals, Metals & Materials Society, 2003, 365–372

Twidwell L.G., Thompson R.J.: *Recovering and Recycling Hg from Chlor-Alkali Plant Wastewater Sluge*, JOM, 2001 January, 15–17

Twidwell L.G., Selby W.J.: *The recovery and recycle of mercury from chlor-alkali plant wastewater sludge*, Proceedings of the "REWASS'99 – Global Symposium on Recycling Waste Treatment and Clean Technology", vol. II, held in San Sebastian, Spain, September 5–9, 1999, Ed. I. Gaballach, J. Hager, R. Solozabal, A publication of The Minerals, Metals & Materials Society, 1765–1773

Hager J.P., Berry J.B.: *Vaporization of mercury under vacuum retort conditions*, EPD Congress 2001, Ed. by P.R. Taylor, The Minerals, Metals & Materials Society, 2001, 125–136

Cunningham M.: *Evaluation of treatment of bulk mercury and high mercury surrogate waste*, EPD Congress 2003, Ed. M.E. Schlesinger, The Minerals, Metals & Materials Society, 2003, 103–113

Morris M.I., Hulet G.A.: *Toward mercury management on U.S. Department of Energy Sites: Development and selection of technologies*, EPD Congress 2003, Ed. M.E. Schlesinger, The Minerals, Metals & Materials Society, 2003, 115–128

Moeller B.: *Mercury recovery from chlor-alkali wastewater processes using REMERC technology*, EPD Congress 2003, Ed. M.E. Schlesinger, The Minerals, Metals & Materials Society, 2003, 129–133

Izatt S.R., Izatt N.E., Bruening R.L., Dale J.B.: *Extraction and recovery of mercury from concentrated sulfuric acid streams using molecular recognition technology*, EPD Congress 2003, Ed. M.E. Schlesinger, The Minerals, Metals & Materials Society, 2003, 135–145

Hultbom K.G.: *Industrially proven methods for mercury removal from gases*, EPD Congress 2003, Ed. M.E. Schlesinger, The Minerals, Metals & Materials Society, 2003, 147–156

Harman D.A., Hager J.P.: *Thermodynamic investigation of the stability of HgTe as related to the recovery of mercury from copper smelter acid-plant using a vacuum retort reactor*, EPD Congress 2003, Ed. M.E. Schlesinger, The Minerals, Metals & Materials Society, 2003, 157–170

Washburn C., Gale C.: *Design concepts and operation of mercury retort systems*, EPD Congress 2003, Ed. M.E. Schlesinger, The Minerals, Metals & Materials Society, 2003, 207–217

Huang H.H., Twidwell L.G., Young C.A.: *Utilization of an equilibrium calculational program to demonstrate hydrometallurgical treatment of mercury wastes*, EPD Congress 2003, Ed. M.E. Schlesinger, The Minerals, Metals & Materials Society, 2003, 275–284

Kenney C.W.: *Selection and demonstration of a process for mercury remediation in soils – a case study*, EPD Congress 2003, Ed. M.E. Schlesinger, The Minerals, Metals & Materials Society, 2003, 253–264

Downey J.P., Fredrickson G.L.: *Process development strategies for mercury remediation*, EPD Congress 2003, Ed. M.E. Schlesinger, The Minerals, Metals & Materials Society, 2003, 241–252